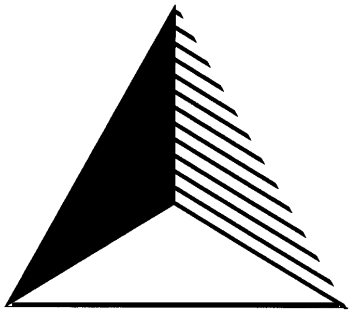
F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde

Bauhaus – Universität Weimar



ibausil

19. Internationale Baustofftagung

16. – 18. September 2015

Weimar

Bundesrepublik Deutschland

TAGUNGSBERICHT – BAND 1

Die

’19. Internationale Baustofftagung’

wird vom F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
der Bauhaus-Universität Weimar veranstaltet.

Danksagung

Der Veranstalter bedankt sich für die vielfältige und freundliche Unterstützung (Stand 30.06.2015) bei:

- Deutsche Forschungsgemeinschaft
- Zementwerke Karsdorf, Wössingen und Sötenich
- CEMEX Deutschland AG
- HeidelbergCement AG
- Deutsche Bauchemie e.V.
- Jungbunzlauer International AG
- Bauhaus Weiterbildungsakademie Weimar e.V.

Vorbemerkung

Leider wurde der vorgegebene Termin zur Einsendung der Vortragsmanuskripte in einigen Fällen nicht eingehalten. Um diese dennoch in den Tagungsbericht aufzunehmen waren wir deshalb angehalten, die Vorträge nicht nur in ihrer Vortragsfolge sondern auch entsprechend ihrem zeitlichen Eingang zu bearbeiten.

Das Inhaltsverzeichnis ist aus diesem Grunde thematisch gegliedert und erleichtert Ihnen somit das Auffinden sachlich relevanter Vortragsmanuskripte.

Wir hoffen auf Ihr Verständnis für diese Entscheidung des Tagungskomitees.

* * *

Im Tagungsbericht sind alle termingerecht eingegangenen Beiträge abgedruckt. Die im Inhaltsverzeichnis angeführte Abkürzung

"n.e." = nicht eingereicht

bedeutet, dass der angemeldete Vortrag zurückgezogen wurde oder nicht termingerecht (31. Mai 2015) im Tagungsbüro vorlag.

Für den Inhalt der abgedruckten Beiträge sind ausschließlich die Autoren verantwortlich.

* * *

Das Inhaltsverzeichnis entnehmen Sie bitte ausschließlich dem Tagungsband 1.

Herausgeber:

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig

Redaktion:

Dr.-Ing. H.-B. Fischer, C. Boden, M. Neugebauer

Bezugsmöglichkeiten:

Der Tagungsbericht in zwei Bänden ist zum Preis von insgesamt

200,- €

(inklusive Versandkostenanteil und Verrechnungsspesenpauschale für ausländische Interessenten) über folgende Anschrift zu erwerben:

Dr. H.-B. Fischer
Bauhaus-Universität
FIB

D - 99421 Weimar

oder

ibausil-office@uni-weimar.de

19. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht

Band 1 - 1500 Seiten
Band 2 - 1512 Seien

Auflage: 700 Exemplare
Redaktionsschluss: 15. Juli 2015

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde,
Bauhaus-Universität Weimar, D – 99421 Weimar

© 2015, Weimar

ISBN 978-3-00-050225-5

INHALTSVERZEICHNIS

Plenarvorträge /. *Plenary lessons*

n.e. PV 01 *Scrivener, K.*
Sulphate resistance of concrete and testing

PV 02 *Ludwig, H.-M.*
CO2 – arme Bindemittel

PV 03 *Plank, J.*
Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future?

PV 04 *Mechtcherine, V.*
Textile Reinforced Concrete – Material Aspects and Actual Challenges

PV 05 *Goldmann, D., Breitenstein, B., Duwe, C., Elwert, T*.
Abfallströme und deren Vorbehandlung zur Erzeugung von Mineralikfraktionen, die für den Baubereich zur Verfügung stehen könnten

n.e. PV 06 *Garrecht, H.*
Herausforderung Bauen im Bestand – Chancen und Potenziale von Baustoffen für die Erhaltung, Instandsetzung und Ertüchtigung

Hauptvorträge

HV 01 *Newlands, K.C. and Macphee, D.E.*
The early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses and their implications for SCM reactivity in cement systems

HV 02 *H.Möller, C.Gröll*
Einsatz von Nanomarkern in der Baustoffproduktion und zur Produktcharakterisierung

HV 03 *Pöllmann,H.*
Mineralogical Strategies to reduce CO2 in the fabrication of alternative cements

n.e. HV 04 *Justnes, H.; De Weerdt, K.; Ostnor, T.A.; Dinh Hoang, K.; Ng, S.*
Cementitious binders with the reduced emissions and resource consumption – Selected results from the Concrete INovation program COIN

HV 05 *Lothenbach, B., Ben Haha, M., Gruskovnjak, A., Winnefeld, F.*
Influence of slag composition on hydrate composition and compressive strength

	HV 06	*Heinz, D., Urbonas, L.* Modifizierung zementgebundener Baustoffe durch gezielte Carbonatisierung
	HV 07	*Bellmann, F., Sowoidnich, T., Ludwig, H.-M.* Modellierung der Hydratationskinetik
	HV 08	*Nonat A.* Thermodynamic Modelling of C-S-H Composition in Neat and Blended Cement Pastes
	HV 09	*Hummel, H.-U.* Gipsplatten mit Mehrwert – auf dem Weg zum intelligenten Baustoff
n.e.	HV 10	*Fischer, H.-B., Nowak, S.; Riechert, Chr.; Klemm, N* Gips und Wasser*
	HV 11	*Skibsted, J., Dai, Z., Rasmussen, K. E., Garg, N.* Thermal Activation and Pozzolanic Reactivity of Calcined Clay Minerals for Applications in Portland Cement Blends
	HV 12	*Wolfgang Dienemann, Mohsen Ben Haha* Belite Calcium sulfoaluminate Ternesite (BCT) - a new alternative binder concept
	HV 13	*Bertola, F., Canonico, F., Buzzi, L., Carsana, M., Bertolini, L.* Steel corrosion behaviour in real-size concrete elements prepared with sulpho-aluminate cements
	HV 14	*Möser, B.; Rößler, C.; Ludwig, H.-M.* Application of Electron Backscatter Diffraction in the SEM to characterize the microstructure of quartz with respect to ASR risk
	HV 15	*Müller, H. S., Djuric, Z., Haist, M., Sester, J., Hardy, E. H.* Frost-attack on concrete – New findings on the mechanisms and prognosis of the degradation process Frostangriff auf Beton – Neue Erkenntnisse zu den Mechanismen und zur Prognose des Schädigungsprozesses
	HV 16	*S. Lorencik, G. Quercia, A. Lazaro, Q. Yu, H.J.H. Brouwers* Applications of nano-ingredients in building materials
n.e.	HV17	*Middendorf, B.; Schmidt, M.* Ultra-Hochleistungsbetone – Eigenschaften und Perspektiven
	HV 18	*Breitenbücher, R.* Instandsetzung von Fahrbahnen mit Beton
	HV19	*Osburg, A.; Flohr, A.; Schirmer, U.* Kunststoffmodifizierte Mörtel und Betone – Langzeiterfahrungen und neuste Erkenntnisse
	HV 20	*P. Krivenko, O. Petropavlovskii, V. Pushkar, S. Lakusta* Freeze-thaw and freeze-deicing salt attack on alkali-activated slag cement concrete: problems and solutions

HV 21 *Lily Grimshaw , Nicole Dufalla , Donald Janssen and Julie Vandenbossche*
Field verification - Characterizing waste concrete fines for re-use in concrete mix water

HV 22 *Wolfgang Brameshuber*
Kurzfasern und Textilbeton - Neue Erkenntnisse

HV 26 *Lessowik, W.S.*
Geonik. Geomimetik als Grundlage für die Synthese von intelligent Bauverbundwerkstoffen

HV 27 *Wang , R. ; Wang,; Wang, ; Wang,; Wang, G.Y.; Y.;.Y.; Wang, P.M.*
Research Progress of Polymer-modified Cement

HV 28 *Chartschenko I.J., Krivtschun S.A., Bashenov M.I., Chartschenko A.I.*
Struktur und Eigenschaften von Bodenbeton auf der Basis modifizierter Feinstbindemittel

HV 29 *Westphal, T., Bier, Th. A.*
About examination of in-situ XRD data by multivariate statistics and representation of heat flow and length change by these data

Vorträge

1 Anorganische Bindemittel

10-01 *Knöpfelmacher, A.; Rickert, J.*
Influence of increased alternative fuel use on clinker composition, microstructure and clinker melt viscosity

10-02 *Dr.-Ing. A. Ehrenberg; Dr.-Ing. V. Feldrappe; Dr.-Ing. D. Mudersbach; M.Sc. D. Algermissen*
Die Verwendung von Elektroofenschlacke für hochwertige Bindemittel

10-03 *Prof. Dr. Paul Lörke*
Gründe zur verbesserten Wärmeübertragung bei extrem groben Rohmischungen

10-04 *Pierkes, R.; Rickert, J.*
Automated quantitative XRD - a tool for cement quality control

n.e. 10-05 *Reformat, M.; Ludwig, H.-M.*
Mechanochemical activation of tricalcium silicate

10-06 *André Bätz, Holger Wulfert, Paul Erwerth, Andreas Schiffers, Andreas Jungmann, Dirk van Mechelen*
Selective comminution of concrete waste and recovery of the concrete constituents in a grinding-drying process

	11-01	*Dressler, A., Stangl, T. M., Urbonas, L., Heinz, D.* Belit-Calciumsulfoaluminatzement aus flugaschehaltigem Rohmehl - Einfluss von Alkalien auf den Hydratationsverlauf und den Phasenbestand
	11-02	*Bolte, G.* Zemente mit hohem Kalksteingehalt
	11-03	*Trümer, A., Ludwig, H.-M.* The usability of calcined clay blended cements for special durability problems of concrete
	11-04	*Müller, M.; Ludwig, H.-M.; Ben Haha, M.; Zajac, M.* Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, V- fly ash, limestone
	11-05	*Schulze, S.E.; Rickert, J.* Performance of cements with calcined clays as main constituent
	11-06	*Witzke, T., Füllmann, T.* Influence of sample preparation of clinker on Rietveld quantification results and crystallite size
	11-07	*Matschei, T., Schmidt, T.* Sustainable cements based on burnt oil shale, Part I: Hydration
	11-08	*K. Wassmann, W. Matthes, P. Lunk, M. Baalbaki* A new shrinkage reduced cement for highly durable concrete structures
	11-09	*Giergiczny Z., Batog M., Synowiec K.* Cement containing slag as an effective binder in prefabrication
	11-10	*T. Schmidt, T. Matschei, J.-G. Hammerschlag* Sustainable cements based on burnt oil shale, Part II: Concrete performance and durability
	11-11	*T. Bohne; A. Wolter* Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen
	11-12	*Füllmann, T., Witzke, T.* Partial least squares regression method for quantitative analysis of blended ements
n.e.	12-01	*Bergold, S.T.; Götz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.* C-S-H formation in the hydration of partially amorphous alite powders
	12-02	*Selleng, C., Fontana, P., Meng, B.* Einfluss der Dauer der hydrothermalen Behandlung auf Festigkeit und Phasenbestand von UHPC

n.e.	12-03	*Wilke, D.; Hermerschmidt, W.; Budelmann, H.* Vergleich von Methoden zur Messung des Hydratationsfortschritts in Beton, Mörtel und Zementleim
n.e.	12-04	*Ectors, D.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Hergeth, W.D.; Dietrich, U.; Neubauer, J.* 1H-TD-NMR a valuable complementary method for the study of cement hydration and organic additives
n.e.	12-05	*Goetz-Neunhoeffer, F.; Klaus, S.M.; Hüller, F.; Neubauer, J.* Basic data on hydration of CA and CA2 – parameters are leading to the best performance of the cement?
	12-06	*Fryda, H.; Berger, S.; Niepmann, D.; Kwasny-Echterhagen, R.* Impact of calcium sulphate type on hydration and properties of ettringite systems
	12-07	*Gang Dong, Wensheng Zhang, Hongtao Zhang, Jiayuan Ye, Hongxia Wang* Determination of degree of reaction of fly ash and slag in composite cement pastes
n.e.	12-08	*Echt, .T.; Ertel, , L.; Plank, J.* Einfluss von Temperatur und Druck auf die Hydratation von Oil Well - Zement
	12-09	*Meier, M. R., Rinkenburger, A., Plank, J.* Einfluss von Mikro-Gravitation auf die ersten Sekunden der Zement-Hydratation
	12-10	*Meier, M. R., Plank, J.* Einfluss der Alterung von Zement und Klinkerphasen auf die Wirkung und das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylat-Fließmitteln
	12-11	*Herterich, J., Black, L., Richardson, I.* Microstructure and Phase Assemblage of Low-Clinker Cements during Early Stages of Carbonation
	12-12	Xu Linglin, Wang Peiming, Zhang Guofang, Yang Xiaojie, Wu Kai Influence of Calcium Sulfate on the Hydration of Portland Cement-Calcium Sulfoaluminate Cement Blends
	12-13	*Gründel, H.; Ludwig, H.-M.; Geisenhanslüke, C.; Müller, M.* Einfluss der Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Sulfatträger auf das Erstarrungsverhalten von Spritzbeton
	12-14	*Baquerizo, L., Matschei, T., Scrivener, K.* Impact of water activity on the stability of systems containing ettringite
	12-15	*M. Schmid, C. Pichler, A. Saxer, A. Reinisch und R. Lackner* Vergleich verschiedener Reifegradkonzepte zur Prognose der Festigkeitsentwicklung von Betonbauteilen

n.e. 12-16 *Gabidullin, M.; Rakhimov, R.Z.; Huzin, A.F.; Gabidullin, B.M.*
Structure formation of cement stone modified by multiwall carbon nanotubes

12-17 *Sanytsky, M.*
Mechanisms of cement minerals dissolution

12-18 *Christof Schröfl, Martina Götze, Detlef Krug, Christoph Wenderdel, Simone Hempel, Ina Noack, Viktor Mechtcherine*
Hydratation und Gefügemorphologie in zementgebundener Spanplatte

12-19 *Müller, T.; Trettin, R.*
Carbonatisierung an der Grenzfläche 'Calciumhydroxidlösung/Luft'

12-20 *Kunther, W., Ferreiro, S., Skibsted, J.*
Does the chemical composition of the C-S-H phase influence the strength of cementitious materials?

12-21 *D. Zimmer, K. Droll, M. Paul*
Einfluss von Additiven bei der Hüttensandmahlung auf die Frühfestigkeit und Hydratation von Hochofenzementen

12-22 *Christiane Rößler, Bernd Möser, Horst-Michael Ludwig*
Characterization of cement microstructure by calculation of phase distribution maps from SEM-EDX mappings

12-23 *Westphal, T., Bier, Th. A.*
About examination of in-situ XRD data by multivariate statistics and representation of heat flow and length change by these data

12-24 *Jin, Y., Stephan, D.*
Hydration kinetics of Portland cement in the presence of vinyl-acetate ethylene polymer dispersions: divergent influence of polyvinyl alcohol and the copolymer

12-25 Holger Kletti, Annett Isserstedt, Angela Eckart, Benjamin Wolf, Horst-Michael Ludwig
Differenzierte Quantifizierung röntgenamorpher Phasen mittels PONKCS in praxisnahen Labormischungen

12-26 *Angela Eckart, Horst-Michael Ludwig*
Reduzierung der Ettringit- und Thaumasitbildung im Zementstein durch die Einwirkung von Kieselsäureestern

13-01 *Wetzel, A., Arend, J., Middendorf, B.*
In-Situ-Experimente zum Adsorptionsvermögen von Fließ-mitteln auf Zusatzstoffen mittels Fluoreszenz-Mikroskopie und Laser-Scanning-Mikroskopie

13-02 *Sowoidnich, Th., Rößler, Chr., Ludwig, H.-M.*
Solubility of C-S-H phases and portlandite in the presence of superplasticizers

13-03 *Müller, M.; Lang, G.*
Optimization of dry-mix formulations based on various binder systems by use of tailor-made PCE-based superplasticizers

13-04 *Schirmer, U., Osburg, A.*
Wirkungsweise nicht-ionisch stabilisierter Polymere in Zementleimen – Adsorptionsmechanismen und Filmbildung

13-05 *Land, G., Stephan, D.*
The Acceleration of the Hydration of Cements with and without supplementary cementitious materials by C-S-H seeds

13-06 *H. v. Daake, D. Stephan*
Kombination von Ultraschall und Kalorimetrie zur Untersuchung der frühen Zementhydratation unter Einfluss bauchemischer Zusatzmittel

13-07 *Moumin, M.; Plank, J.*
Zum Verhalten von PCE-Fließmitteln in Oil Well Cement

13-08 *Ali, M., Stötzel, T., Trettin, R.*
Synthesis and Applications of Titania Nanotubes on Early Age Hydration of C3S and its Effects on Mechanical Properties of Cement

13-09 *Nalet, C., Nonat, A.*
Effect of the stereochemistry and of the ionic group of small organic molecules on their adsorption on calcium silicate hydrates and on their complexation property

13-10 *V. Kanchanason and J. Plank*
C-S-H - PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement

14-01 *Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.*
Beitrag zur Festigkeitsentwicklung von Gipsstein und zum Festigkeitsabfall bei Durchfeuchtung

14-02 *O.V.Isrjadnova, G.I.Jakowlew, T.A.Plechanova, A.F.Burjanov´, G.N.Pervuschin, L.S.Nurijeva, N.V.Chruschkova*
Einfluß der polyfunktionalen Nanodisperszusatzmittel auf die Struktur und Eigenschaften des Puzzolan-Gipszementbindemittels

14-03 *Lyashenko, T.; Kersh, V.; Kolesnikov, A.*
Heat-insulating gypsum based plaster compositions

14-04 *Sakalli, Y.; Pritzel, C.; Trettin, R.*
Keimbildung im System der Calciumsulfate

14-05 *Jörg Demmich*
GtoG LIFE + Project: First steps towards gypsum circular economy

n.e. 14-06 *Nowak, S.; Fischer, H.-B.; Eisewicht, G.; Ehrenberg, G.*
Zu den unterschiedlichen Oberflächenqualitäten von Calciumsulfat-Anhydrit-Fließestrich

14-07 *Riechert, C.; Fischer, H.-B.*
Glaskorrosion in modifizierten Calciumsulfat-Bindemittel-systemen

14-08 *Lenz D., Knoerr W, Koelbig S, Fischer H-B, Kothe U.*
Alternative set retarders for gypsum spray plaster – Replacement of (L)-tartaric acid by set retarders based on sodium gluconate and glucono-delta-lactone - results from lab and applications tests

14-09 *Bakhramov, O., Kaps, Ch., Samigov, N., Nizomov, T.*
Untersuchungen zur Feuchtebestimmung in einem Calciumsulfat-Estrich und einem Zement-Mörtel mittels lichtoptischer Feuchtesensoren

15-01 *Funke, H. L.; Gelbrich, S*
Alkalisch aktivierte Bindemittel zur Generierung von faserverstärkten Vergussmassen

15-02 *Krivenko P., Cao H., Kovalchuk O., Weng L., Petropavlovskii O*.
Special hybrid alkali activated cements for immobilization of salt concentrates of low-level radioactive wastes

15-03 *Schneider, N., Stephan, D.*
Langzeitverzögerung von Hüttensandmehl und dessen Wiederanregung

15-04 *Xhaferri, E; Bier, T. - A.*
The influence of the mechanical process, curing condition andactivator content in slag-activated binders

n.e. 15-05 *Nelubova V.V.; Strokova, V.V.; Bondarenko, D.O.*
Peciliarities of Composite Binders with Application of Technogenic Components

15-06 *Badanoiu A., Al Saadi T.H.A., Stoleriu S., Voicu G.*
Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass

15-07 *Tulaganov A.A., Kamilov Kh.Kh., Muhamedbaev Ag.A., Khasanova M.K., Nisomov T.A.*
Einfluss der Schaummittel auf die Eigenschaften von ungebrannten Alkalibindemitteln

15-08 *E. Kavalerova, P. Krivenko*
Progress on the new way of standardisation in Ukraine of alkali activated materials

15-09 *Charchenko A.I, Sugkojev S.A., Charchenko I.J.*
Kompositbindemittel fur Hochdruckinjektionen bei wassegesätigten Boden

16-01 *A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Ben Haha, M. Zajac*
Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Glasphase von Zementersatzstoffen (SCMs) auf deren Auflösungsverhalten und Reaktivität

16-02 *Görtz, B., Trettin, R.*
Untersuchungen zur Verwendungsmöglichkeit von Sekundärrohstoffen als eigenständige Bindemittel ohne Zementanteil

16-03 *Begemann, C., Lohaus, L.*
CO2-basierte Performancekriterien als Bewertungsbasis für Betone mit verminderter CO2-Last

16-04 *Stemmermann, P., Hunsinger, H., Warzycha, K., Beuchle, G.; Schweike, U.; Garbev, K.*
Optimized thermal processing of belite as feedstock for hydraulic calcium hydrosilicates

16-05 *Frank Bullerjahn, Mohsen Ben Haha, Karen Scrivener*
Iron solid solutions of ye'elimite - Effect on reactivity

16-06 *Winnefeld, F., Martin, L.H.J., Tschopp, E., Müller, C.J., Lothenbach, B.*
Einfluss von Flugasche auf die Hydratation von Calciumsulfoaluminatzement

16-07 *Eroshkina, N.A.; Korovkin, M.O.*
Investigation of Properties of Geopolymer Binder Based on Magmatic Rocks and Concrete on their Basis

16-08 *Skocek, J., Zajac, M., Bullerjahn, F., Ben Haha, M.*
Effect of retarders on the early performance of CSA-type cement

16-09 *Krassimir Garbev, Patrick Ullrich, Biliana Gasharova, Peter Stemmermann*
In situ XRD and spectroscopic investigations of the kinetics of formation of □Ca2[HSiO4](OH) under hydrothermal conditions

16-10 *Irbe, L.; Urbonas L.; Heinz, D.*
Aktivierung von Steinkohlenflugaschen

16-11 *Heidmann-Ruhz, M., Wolter, A.*
Betonbauweise mit reduzierter CO2-Last
– Wie hoch ist das CO2-Einsparpotential neuer Betone

16-12 *Maria Barthel, Burkhard Peplinski, Katrin Rübner*
Synthese hydraulischer Phasen in Papierasche und Braunkohlenflugasche durch hydrothermale Behandlung

16-13 *Link, T., Bellmann, F., Ludwig, H.M., Ben Haha, M.*
Reaktivität von Niedertemperatur Belit-Bindern

16-14 *P. Krivenko, O. Kovalchuk, G. Vozniuk, A. Goncharova*
Deformation properties of alkali activated materials

n.e. 16-15 *Xiaolu Guo; Huisheng Shi*
Effects of Calcium on Metakaolin-Based Geopolymer

16-16 *Adu-Amankwah S, Black L, Zajac M*
The Microstructure of Composite Slag-Limestone Cements

2 Betone und Betondauerhaftigkeit

20-01 *Wachsmann, A., Krauss, H.-W., Budelmann, H.*
Technische und ökologische Leistungsfähigkeit von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten

20-02 *Nobis, C., Vollpracht, A., Brameshuber, W.*
Die Anwendung von Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff: Das k-Wert-Konzept der DIN EN 206

20-03 *Horsch, J., Vollpracht, A., Spanka, G., Rickert, J.*
Influences of testing conditions on the leaching of trace elements

20-04 *J. Juhart, G.A. David, C. Nickel, G. Fischer, F. Mittermayr*
Ökologische Optimierung von Beton mit inerten Mikro- und Eco-Füllern

20-05 *Kai Wu, Huisheng Shi, Geert De Schutter, Linglin Xu*
Investigation on microstuctural features of ITZ of Portland cement, slag and limestone filler blended mortars

n.e. 20-06 *Plugin, A. A.; Plugin, A.N.; Plugin, D.A.*
New destructive forces caused by excessive charges and electric fields of the Earth and mechanisms of their influence on the properties of reinforcement pieces, reinforced concrete structures, soils stability

n.e. 20-07 *Strokova, V.; Botsman, L.; Ogurtsova, Y.*
Modification of cement-sand matrix with active aggregate based silicate raw materials

20-08 *Hermerschmidt, W., Budelmann, H.*
Materialmodelle zur gekoppelten Beschreibung der Wärmefreisetzung, Festigkeit und Viskoelastizität erhärtenden Betons

20-09 *Remus, R., Rößler, C., Orben, J., Ludwig, H.-M.*
Powerultraschall zur Steigerung der Betonfrühfestigkeiten

20-10 *Lowke D., Weger D., Henke K., Talke D., Winter S., Gehlen C.*
3D-Drucken von Betonbauteilen durch selektives Binden mit calciumsilikatbasierten Zementen – Erste Ergebnisse zu betontechnologischen und verfahrenstechnischen Einflüssen

20-11 *Hainer, S.; Proske, T.; Graubner, C.-A.*
Modell zur Vorhersage der Karbonatisierungstiefe von klinkerreduzierten Betonen

20-12 *Matschei, T., Leal da Silva, W.R., Priyadarshana, T., Amunuthuduwa, N.and Šmilauer, V.*
Holcim ConTemp™ – Predicting mass concrete thermal behavior based on multiscale FEM analysis

20-13 *Arend, J., Wetzel, A., Middendorf, B.*
DysCrete – Solarenergie aus Betonfassaden

20-14 *D.M.A. Huiskes, A. Keulen, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers*
Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete

n.e. 20-15 *Ehrlich, N.*
Planung, Konstruktion und Bau von Stadt- und Landstraßen aus Beton

21-01 *Neunzig, C., Schmidt, S., Jasper, D., Schulleri, R., Brameshuber, W., Brecher, C.*
Zementgebundener Beton unter hochdynamischer

21-02 *Moffatt, J.S., Haist, M., Stiefel, S., Müller, H.S.*
Probabilistic Mix-Design Methods as Basis for the Development of Robust Cement-Reduced High-Performance Concretes
Probabilistischer Mischungsentwurf als Grundlage robuster, zementreduzierter Hochleistungsbetone

21-03 *Dr.-Ing. Patrick Schäffel, Dr.-Ing. Sebastian Palm, Daniel Schempershofe*
Vergussmörtel zur Ringraumverfüllung von Off-Shore Windenergie anlagen – Erkenntnisse aus Zulassungsuntersuchungen

21-04 *Waida, S., Bier, Th.A.*
Einfluss von Fließmitteln auf das Erstarrungsverhalten hoch-fester Mörtel

21-05 *Schmidt, M.; Scheffler, B.; Piotrowski, S.*
Multifunktionale und lärmmindernde Betondecken aus UHPC - Material, Bemessung und Konstruktionsmethoden

21-06 *Piotrowski, S.; Wetzel, A.; Umbach, C.; Middendorf, B.*
Vorsatzbetonschichten für Terrassenplatten aus ultrahochfestem Beton mit einem Wasser/Bindemittel-Wert von 0,40

21-07 *Butters, V.; Kowald, D.; Mahjoori, T.; Trettin, R.*
Wechselwirkungen von oberflächenmodifizierten Carbon Nanotubes mit zementären Bindemittelsystemen

21-08 *Yu, R.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H.*
Dynamic performance of a sustainable Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) under high velocity projectile impact

22-01 *Lohaus L., Cotardo, D., Abebe Y. A.*
Methoden zur Quantifizierung last- und zeitabhängiger rheologischer Eigenschaften von Leimen mittels Rotationsviskosimeter

. 22-02 *Kränkel, Th.; Lowke, D.; Gehlen, Chr.*
Entwicklung hochthixotroper SVB zur Herstellung oberflächengeneigter Betonstrukturen

22-03 *Farid Van Der Vurst, Steffen Grünewald, and Geert De Schutter*
The Positive and Negative Influences of VMA’s on the Robustness of Fresh Self-Compacting Concrete

	22-04	*Steinhäuser, H., Begemann, C., Lohaus, L.* Stabilität und Robustheit fließfähiger Betone unter Rütteleinwirkung
n.e.	22-05	*Ostheeren, K.; Ludwig, H.-M.* Quantifizierung der Kornformeinflüsse auf die Verarbeitungseigenschaften von Basismörteln Selbstverdichtender Betone
	22-06	*Nerella, V. N.; Secrieru, E.; Mechtcherine, V.* Experimental study on influence of lubricating layer on pumping pressure using Sliding Pipe Rheometer (SLIPER)
	22-07	*Herrmann, J., Rickert, J.* Influences of fly ash on rheological properties of fresh cement paste and on cement's interactions with superplasticizers
	22-08	*Schmidt, W., Peters, S., Kühne, H.-C.* Einfluss der Partikelvolumenfraktion auf die Rheologie und die Effektivität von Polysaccharid-Stabilisierern in Gegenwart von Polycarboxylatether-Fließmitteln
	23-01	*Leonhardt, K.; Gelbrich, S.; Funke, H.* Tragbetonelemente in textilbasierter Leichtbauweise
	23-02	*Lindner, M., Gelbrich, S., Kroll, L.* Vollbiologische Kleinkläranlagen mit Basaltfaser-Bewehrung
	23-03	*Scheydt, J. C.* Einsatz des Beschleuniger-Systemtests (BEST) zur Beurteilung von Spritzbetonzement
	23-04	*Gelbrich, S., Funke, H., Ehrlich, A., Petzoldt, C.* Integration von freigeformten textilen Bewehrungen zur Herstellung dünnwandiger Betonschalen
	23-05	*Song, F., Breitenbücher, R.* Untersuchungen zum Trag- und Bruchverhalten von Stahlfaser-beton speziell für Tübbinge unter Teilflächenbelastung
	23-06	*Illguth, S.; Lowke, D.; Gehlen, C.* Faserbewehrter Ultrahochfester Beton für filigrane Bauteile
	23-07	*Khozin V.G. Gizdatullin A.R.* Coworking of Fiber–Reinforced Polymer Bars with Cement Concrete
	24-01	*Vogler, N; Barthel, M; Peters, S; Kühne, H.-C.* Nachweis der Funktionalität von modifizierten Betonpflastersteinen
n.e.	25-01	*Ru Wang; Peiming Wang* Research progress of polymer-modified cement mortar
	25-02	*Pique, T.M.; Baueregger, S.; Kaul, M.; Plank, J.* Shelf-life Stability of RDP-Modified Mortars

25-03 *Zhang, G. F.; Wei, M. Y.; Wang, P. M.*
The Effects of Hydroxymethyl Cellulose on the Hydration of Tricalcium Silicate Highlighted by Thermal Analysis

25-04 *Flohr, A.; Osburg, A.*
Der Einfluss von Polymermodifikationen auf das Verformungs- und Bruchverhalten von Beton

25-05 *Abduholiqov, A.A.*
The future of use of thermoplastic materials for modification of concrete

25-06 *ZHAO, Q. L.; ZHANG, D.; ZHANG, Y. L.; LIU, C. Q.; Chen, X.*
Characterization of Welan Gum and Its Application in Building Materials

27-01 *Özkan, H., Reinhardt, H.-W., Mielich, O.*
Erste Prüfergebnisse zum Kriechverhalten von AKR-geschädigtem Beton

27-02 *Mielich, O., Reinhardt, H.W., Garrecht, H., Giebson, C., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.*
Mechanische Betoneigenschaften als weiteres Bewertungskriterium bei AKR-Performance-Prüfungen

27-03 *Fischer, K.; Urbonas, L.; Heinz, D.*
Reaktionsverhalten granitischer Gesteinskörnungen in Beton unter AKR beschleunigenden Bedingungen in Laborprüf-verfahren

27-04 *Osterhus, L., Dombrowski, C., Schmidt-Döhl, F.*
Löslichkeitsuntersuchungen zur schnellen Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen

27-05 *R.Tänzer, D. Stephan*
AKR-Beständigkeit alkalisch aktivierter Hüttensande - Einfluss der Aktivatorzusammensetzung

27-06 *Reschke, Th., Seyfarth, K., Giebson, C., Ludwig, H.-M.*
Vermeidung einer betonschädigenden AKR bei langlebigen Wasserbauwerken

27-07 *Sorvacheva Y., Petrova T., Chistiakov E.*
Alkali-silica reaction problems in Russian Federation

n.e. 27-08 *Borchers, I.; Müller, Chr.*
11 Jahre Freilagerungsversuche des EU PARTNER Projekts – Erfahrungen mit Laborprüfverfahren zur Bewertung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen im Vergleich zu Freilagerungsversuchen

27-09 *Breitenbücher, R.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Gesamtüberblick die DFG-Forschergruppe FOR 1498

27-10 *Giebson, C., Dietsch, S., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Vorgänge im Gesteinskorn

27-11 *Przondziono, R., Breitenbücher, R.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Degradation und Alkalieintrag

27-12 *Weise, F., Voland, K., Meng, B.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Rissbildungs- und Transportmechanismen

27-13 *Meschke, G., Timothy, J.J., Nguyen, M.N., Hofmann, M.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Numerische Modellierung

27-14 *Wiedmann, A., Kotan, E., Müller, H. S.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Schadensentwicklung in Betonfahrbahnen

28-01 *H. Y. Ghorab, M. Rizk, D. Herfort, Y. A. Osman*
On the chemistry of thaumasite formation

28-02 *Rezvani, M.; u.a.*
Durability of eco-friendly concretes in sulfate environments

n.e. 29-01 *Thiel, Ch.; Beddoe, R.E.; Gehlen, Chr.*
Effect of Preconditioning and CO2 Pressure on Accelerated Carbonation

29-02 *Kerschl, C., Brameshuber, W.*
Einfluss der Sandsieblinie auf den Luftporengehalt und Frostwiderstand von Beton

29-03 *Peyerl, M.; Krispel, St.*
Auswirkungen von Herstellungsparametern auf die Frost-Tausalzbeständigkeit von Betonfahrbahndecken

29-04 *Hilbig, H., Löhr, E., Gutberlet, T., Beddoe, R.E.*
Einfluss aluminiumhaltiger Zusatzstoffe auf die Struktur und Festigkeit der korrodierten Schicht von Beton beim Säureangriff

29-05 *Dr.-Ing. Sebastian Palm, Dr.-Ing. Christoph Müller, Prof. Dr. Albrecht Wolter*
Hydratationsgrad basierte Kennwerte zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit von Beton

n.e. 29-06 *Hidenobu Tokushige; Wataru Eisu*
Internal and Surface Damage of Porous Concrete Containing Natural Zeolite Subjected to Freezing and Thawing Action

29-07 *Michael Vogel, Juan P. Osman-Letelier and Harald S. Müller*
Innovative Method for Probabilistic Service Life Design of Concrete Structures exposed to combined actions

29-08 *Konno, K.; Schwotzer, M.; Kaltenbach, J.; Gerdes, A.*
Degradation of hardened cement paste in salt solution with different temperatures and concentrations

29-09 *O. R. Ogirigbo, L. Black*
Chloride binding of GGBS concrete: influence of aluminium content, added sulphate and temperature

29-10 *T. Neumann, S. Rasch*
Herstellung und Verwendung chemisch hoch beanspruchter Betone

29-11 *Rahimi, A., Gehlen, C., Reschke, Th., Westendarp, A.*
Restnutzungsdauer von instandgesetzten Stahlbetonbauteilen unter Berücksichtigung der Chloridumverteilung

29-12 *Funk, A., Salah Uddin, K. M., Wetzel, A., Middendorf, B.*
Carbonation of Portlandite in Low Humidity Environments

3 Wandbaustoffe / Bauwerkserhaltung / Recycling

30-01 *Robert Schulte Holthausen, Sabrina Otto, Swantje Thiele, Felix Eiwen, Reinhard Conradt, Michael Raupach, Oliver Weichold*
Flammgespritzte Schutzschichten aus Glas für Beton – Erste Untersuchungsergebnisse

30-02 *Kämpfer, W., Rüegg, K., Ganassi, C.*
Langzeitmonitoring an mineralischen Beschichtungen aus Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen im Trinkwasserbereich

30-03 *Dreuse, H., Zier, H.-W.*
Praktische Erfahrungen im Umgang mit Prüfmethoden zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes hydraulischer Bindemittel

30-04 *Ünal, M., Hüsken, G., Kühne, H.C.*
Entwicklung eines PCC-Leichtmörtels zur Instandsetzung einer denkmal¬geschützten Sichtbetonfassade

30-05 *Weisheit, S.; Unterberger, S.H.; Schmid, M.; Lackner, R.*
Untersuchungen zur Wirksamkeit und Beständigkeit von Hydrophobierungsmitteln

30-06 *Peters, S., Rübner, K., Berger-Tomajer V., Chronz, M., Schnell, A.*
Einsatz von RC-Leichtgranulaten für Mörtel in derDenkmalpflege

30-07 *Märkl. V., Stephan. D. A.*
Freisetzungsverhalten von organischen und anorganischen Bestandteilen aus Feinstzementsuspensionen für Nachverpressungen

30-08 *Nguyen, L.; Schmidt-Döhl, F.*
Betoninstandsetzung unter Wasser - Mörtelentwicklung und Applikationstechniken

30-09 *Egloffstein, P., Simon, W.*
Formulierter Kalk –Grundlagen und Anwendungen in der historischen Bauwerksinstandsetzung

30-10 *Lorencik, S., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H.*
Indoor air improvement by acrylic coating modified by carbon-doped titanium dioxide

30-11 *Zach, J., Hela, R., Sedlmajer, M., Novák, V., Petránek, V.*
Development of waterproof masonry structures for floods areas

31-01 *Kotan, E., Müller, H. S*.
Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten von Sandstein – ein Beitrag zur Herleitung eines Prognosemodells für die Verwitterung von Sandstein

31-02 *Zier, H.-W., Dreuse, H.*
Leitfaden für die Auswahl von Mörteln zur Verfugung von Natursteinmauerwerk

33-01 *Eden W., Middendorf, B*
Optimierung des Kalksandsteingefüges

34-01 *Leonovich S.N., Sviridov D.V., Schukin G.L., Radyukevich P.I., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A.*
Composition of dry mixes for non-autoclaved foam concrete natural curing

34-02 *Krämer, C., Schauerte, M., Kowald, T., Trettin, R.*
CNT-stabilisierte Ultrahochleistungsschaumbetone

34-03 *Schumacher, K.; Trettin, R.*
Fasermodifizierter Schaumbeton

35-01 *Neubauer, J.; Breckwoldt, J.; Menz, S.*
Eine neue Labormethode zur Bewertung von Celluloseethern und anderen Rheologieadditiven in Gipsputzen

35-02 *Takahashi, K., Bier, T.*
Effects of Mixing Periods and Mix Design Parameters on Reducing Early-age Shrinkage of Cement-based Mortars

37-01 *Weiß, A.; Ludwig, H.-M.*
Aufschluss von Betonen und anderen Verbundbaustoffen durch mikrowelleninduziertes Grenzflächenversagen

37-02 *Schnell, A, Rübner, K., Ludwig, H.-M.*
Herstellung von Leichtgranulaten aus mineralischen Reststoffen für die Anwendung in Leichtbetonen und Mörteln

37-03 *S. Seifert, V. Thome, T. Neumann, S. Rasch, S. Dittrich,A.-L. Höhn*
Echtes Recycling von Altbeton – Rückgewinnung von Rohstoffen für die Zement- und Betonindustrie

37-04 *Linß, E.; Landmann, M.; Karrasch, A.; Ludwig, H.-M.*
Sorting of mineral construction and demolition waste by using hyperspectral near-infrared sensor technology

37-05 *Adolphs, J., Rübner, K., Schnell, A., Prinz, C., Peplinski, B., Hempel, S.*
Porenstruktur hydrothermal erhärteter Granulate aus Mauerwerkbruch

37-06 *Souche,J.-C., Salgues, M., Devillers, P., Garcia-Diaz, E.*
Influence of initial saturation degree of recycled aggregates on fresh cement paste characteristics : consequences on recycled concrete properties

37-07 *Seidemann, M., Müller, A., Ludwig, H.-M.*
Gezielt carbonatisierte Altbetonrezyklate als Gesteinskörnung im Beton

37-08 *Korovkin, M.O.; Eroshkina, N.A.; Shesternin, A.I.*
Using of Concrete Scrap Waste for Production of Aggregate for Self-Compacting Concrete

37-09 *Reformat, M., Ludwig, H.-M.*
Hochenergiemahlung von Altbetonbrechsand

n.e. 37-10 *Wimmer, Wulfert; Ludwig*
Hochreaktive Zementkomponenten aus Stahlwerksschlacken

37-11 *Schollbach, K.*
Recycling waste solution from olivine nano-silica production

37-12 *V. Caprai, G.C.H. Doudart de la Grée, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers*
Design and performances evaluation of an eco-friendly board applying an alkali activated binder

37-13 *Van de Wouw, P.M.F.; Florea, M.V.A.; Moerdijk, G.I.; Brouwers, H.J.H.*
Volume Reduction of Neutron-Induced Activated Concrete by Optimised Crushing

37-14 *Aycil, H.; Kropp, J.*
Scale up des Porenbetonrecyclings

Poster

1 Anorganische Bindemittel

P 1.01 *A. Artamonov, M. Garkavi, E. Kolodezhnaya, A. Nefedev, D. Kossov*
Processing of Surface-modified Mineral Flours Using Impact Centrifugal Mill

P 1.02 *Prof. Dr. Paul Lörke*
Homogenisierungsvermögen und thermisches Verhalten der extrem groben Rohmischung.

P1.03 *Lörke, P.; Röck, R.; Kleinschrodt, R.*
Besonderheiten des Phasenbestands des Klinkers aus der extrem groben Rohmischung

P 1.04 *T. Scholten, A. Blasig, A. Wolter*
Bewertung der Homogenität pulverförmiger Stoffe mittels µRFA

P 1.05 *Taimassov, B.T.; Khudyakova, T.M.; Alzhanova, A.Zh.; Gapparova, K.M.*
Research of Roasting Processes and a Microstructure of the Clinkers from Non-traditional Raw Materials and Industrial Waste Products

P 1.06 *Akramow E.M., Tulaganow A.A., Muchitdinow A.A., Nizomow T.A., Tulaganow B.A., Hodjaew S.S.*
Gegenwärtige Aspekte der Baustoffherstellung in der Republik Usbekistan

P 1.07 *Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Khudovekova E.A.*
Low water requirement cements of centrifugal impact grinding

P 1.08 *Yildirim, H., Hainer, S., Hofmann, K., Proske, T., Graubner, C.-A., Albert, B.*
Carbonation of hydrated clinker phases

P 1.09 *Khudovekova E.A., Garkavi M.S.*
Influence of composition and structure of activator solution on the alkali-activated binder properties

P 1.10 *Markiv, T., Franus, W., Sobol, Kh., Blikharskyy, Z.*
The effect of zeolitic tuff on structure formation and properties of cements

P 1.11 *Kropyvnytska T., Kotiv R., T. Kruts, I. Geviuk*
Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal

P 1.12 *J. Unseld; A. Wolter*
Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen

P 1.13 *Sagdiev, R.; Shelikov, N.; Rakhimov, R.*
Composite romantsement

P 1.15 *Vaičiukynienė, D., Kantautas, A., Vaickelionis, G., Vaičiukynas, V.*
Effects of the Modified Calcareous Sapropel on Portland Cement Hydration

P 1.16 *Korohodska, A., Shabanova, G.*
Features of the hydration mechanism of alumina and chromite cements

n.e. P 1.17 *Krivoborodov, Y.R.*
Hydration of oil-well cement at low temperature

P 1.18 *Zacharov, S.; Nazarov, D.; Potapova, E.; Sivkov, S.*
Hydration and hardening of cement in the presence of a metakaolin

P 1.19 *Sopov, V.P.; Usherov-Marshak, A,V.*
Dynamic microstructural index of concrete

P 1.20 *Qoku, E., Bier, T. A.*
Calorimetry and XRD investigation of the influence of internal standards on the hydration kinetics of cement pastes

P 1.21 *Lessowik, W.S., Potapow, W.W., Alfimowa, N.I., Elistratkin, M.J., Wolodchenko, A.A.*
Nanodisperse modificators for building material engineering*

P 1.22 *Tang, P., Munuswamy, T., Florea, M.V.A., Brouwers, H.J.H.*
Internal chloride binding and leaching behaviour in mortars regarding to blended binders

P 1.23 *K. Kochova, K. Schollbach, H.J.H. Brouwers*
Use of alternative fibres in Wood Wool cement boards and their influence on cement hydration

P 1.24 *Liu, X.-P., Cheng, Y., Wang, P.-M., Baumbach, T., Ding, Y., Zhao, P.-Q.*
Application of synchrotron X-ray computed tomography to characterize the hydration of Portland slag cement

P 1.26 *Domanskaya, I., Gerasimova, E., Kapustin, F., Oleynik, V.*
Investigation of Composite Cements Modified with Polymeric Additives

P 1.27 *Gayane B. Papyan, Tamara M. Sargsyan, Smbat V. Mazmanyan, Vahagn R. Israyelyan, Astghik H. Yeranosyan, Hamlet R. Gharibyan*
The increase of the SAS effectiveness when grinding portland cement clinker obtained from the waste process of semicoking jajour shale

P 1.28 *Usherov-Marshak A.V., Kabus A.V., Mikheev I.A.*
Information system of continuous monitoring of the additions influence on cement system hardening

n.e. P 1.29 *Zhang, Z.; Stumm, A.; Plank, J.*
Influence of Different Polycarboxylate Ether Based Superplasticizers on Autoclaved Aerated Concrete

P 1.30 *J. Setina, J. Baroninsh, J. Petrova, I. Juhnevica*
Influence of Cenospheres on Properties of Cement Paste

P 1.31 *Samigov N.A., Djalilov A.T., Turapov M. T., Karimov M.U., Samigov U.N.*
Development and Research of Cement Composites with Complex Chemical Additives of New Generation

P 1.32 *Sopov, V.P.; Tkachuk, A.I.*
Modifying the microstructure of the cement stone chemical and mineral admixtures

n.e. P 1.33 *Lessowik W.S. u.a.*
Nanodisperse Modifikatoren für Baustoffe aus hydrothermalen Quellen

P 1.34 *Tolmachov S.N., Belichenko O.A.*
Verbesserung der Qualität der Zementverbundwerkstoffe durch die Anwendung von Kohlenstoff-Nanoteilchen

P 1.35 *S. Lorencik, G. Quercia, A. Lazaro, Q. Yu, H.J.H. Brouwers*
Applications of nano-ingredients in building materials

P 1.36 *Thelen, M., Witzleben, S.*
Wirkung von Zementzusätzen auf die Frühfestigkeit von Portlandzementsystemen

P 1.37 *Ermilova, E.U.; Kamalova, Z.A.; Rakhimov, R.Z.*
Composite Portland cements with hibrid mineral additives and hyperplasticizer

P 1.38 *Badanoiu A., Taran M., Voicu G.*
Influence of thermally treated fine fraction resulted from the processing of concrete rubble on some properties of plaster

P 1.39 *Pritzel, C.; Funk, A.; Trettin, R.*
Bildung von Anhydrit und totgebranntem Gips

P 1.40 *Pritzel, C.; Trettin, R.*
Beitrag zur Entstehung von Fasergips und Gipslocken

P 1.41 *Pritzel, C.; Trettin, R.*
Messzellen zur in situ Lichtmikroskopie im System Calciumsulfat / Wasser

P 1.42 *Krämer, C., Pritzel, C., Schauerte, M., Trettin, R.*
Herstellung von Schaumgips

P 1.43 *Sycheva, L.I., Amelina, D.V., Fyodorova, V.V.*
Plasticizing Agent Influence on Calcium Sulfate Solubility and Multiphase Gypsum Binder Properties

P 1.44 *Garkavi M.S., Fischer H.-B., Buryanov A.F., Garkavi S.Z.*
Crystallization of gypsum dihydrate in the micropores of plaster binder under artificial "aging" condition

P 1.45 *Bekmanssurov M.R., Gordina A.F., Poljanskich I.S., Jakovlev G.I., Fischer H.-B.*
Gipsverbundwerkstoffe, modifiziert mit Technogenultradisperszusatzmitteln

P 1.46 *Khaliullin, M.I., Rakhimov, R.Z., Gayfullin, A.R.*
Concretes based on no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance

P 1.47 *Kondratieva N.*
Effect of nanoparticles on the structure formation of gypsum binders

P 1.48 *Petropavlovskaya Victoria, Burjanov Alecsander, Novichenkova Tatiana, Petropavlovskii Kirill*
The way of receiving products based on the calcium sulfate dehydrate

P 1.49 *Potapova, E.; Manushina, A.*
Influence of the modifying additives on properties of the gipsum cement-puzzolanic binder

P 1.50 *Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.*
Calciumsulfatdihydrat als Beschleuniger für die Hydratation von Halbhydrat

P 1.51 *Samigov U.N., Samigov N.A., Djalilov A.T., Karimov M.U., Majidov S.R.*
Creation and research of high-strength and waterproof plaster compositions with the activated mineral fillers and supersoftener

P 1.52 *Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.-B., Drebesgowa M.J.*
Gipshaltige Kompositbindemittel –Zukunft des ökologischen Bauens*

P 1.53 *Panchenko, A.I.; Kozlov, N.V.*
The waterproof plaster knitting

P 1.54 *Talipow N.H., Tulljaganow A.A., Talipow D.N., Irismetow H.E., Dshurajewa N.*
Verwendung der modifiezierten Gipsbindemittel bei der Produktion von Wärmedämmbaustoffen

P 1.55 *Talipow N.H., Negmatow S.S., Talipow D.N., Rawschanow S.A., Achmedow K.M.*
Prodktion von feuerfesten Gipspappenplatten unter Anwendung von Alumosolikat-Mikrosphären

P 1.56 *Kantautas A., Vaičiukynienė D., Dikavičius J.*
Composite Portland cement material for the filling of aluminum structures profiles

P 1.57 *Al Saadi T.H.A., Badanoiu A., Voicu G., Stoleriu S.*
Inorganic polymers based on cullet glass

P 1.58 *Vorozhbiian, R.; Shabanova, H.; Ryshchenko, T.*
Alumina Cement on Chemical Industry Wastes

n.e. P 1.59 *Logvinkov, S.; Shabanova, G.; Khrystich, E.*
Features of hydration and high temperature operation of modified alumina cements

P 1.60 *Terlyha, V.; Kovalchuk M.; Tershak, B.*
Modified buffer and plugging mixes for borehole cementation

P 1.61 *Saydullayev A.B., Khodjayev N.B*.
Ecological and economic aspects of use of waste of the industry in production of the unburning alkaline binders

P 1.62 *Sultanov, A.A.; Azimov, A.; Nurmatov, G.Yo.; Otamurodov, B.B.*
Alkalineactivated oil-well cements and solutions on the bate of local active mineral substances and wastes of production

P 1.63 *Gao X., Yu Q.L., Brouwers H.J.H*.
Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition

P 1.64 *Tian Y., Chen, W., Lao, L., Zhang, N., Hu, W.*
Preparation of Super Hydrophobic Nanostructured SiO2 Aerogel with micro-emulsion Method

P 1.65 *Yuan, B., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H.*
Mechanical properties of slag activated by ternary activators design by Taguchi method

P 1.66 *Rezvani, M., Proske, T., Baldermann, A., Mittermayr, F., Graubner, C.-A.*
Durability of eco-friendly concretes in sulfate environments

P 1.67 *Volodimir I. Gots, Rayisa F. Runova, Igor I. Rudenko, Oleksandr P. Konstantynovskyi, Oles' V. Lastivka*
Effect of calcium sulfate modifications on properties of alkaline cements

P 1.68 *Vitaliy V. Skorik, Igor I. Rudenko*
Regulation of rheological properties of grouting mortars based on alkaline cement with polyols

P 1.69 *Afflerbach, S., Pritzel, C., Görtz B., Trettin, R.*
Reaktionen im Kalkkreislauf unter dem Blickwinkel der thermochemischen Speicherung von Energie

P 1.70 *Rayisa F. Runova, Vladyslav V. Omelchuk, Igor I. Rudenko, Anatoliy O. Gergalo*
Features of macromolecular compounds in dry mixes based on alkaline cement

P 1.71 *Sriwattanapong, M., Wetzel, A., Middendorf, B*.
Rice husk ash geopolymer

n.e. P 1.72 *Rakhimova, N. R.; Rakhimov, R.z.*
A component-wise approach to the characterization of Portland cement-based hydrated mortar as an admixture to alkali-activated slag cement

P 1.73 *Quetscher, A. & Wolter, A.*
Alumina-rich glass cement from lignite coal ash-conclusions

n.e. P 1.74 *Kozhukhova, N.I.; Zhernovsky, I.V.; Strokova, V.V.; Bondarenko, D.O.*
Aspects of application of industrial aluminosilicate wastes when production of zero-cement construction composites

P 1.75 *Kamilov, Kh.; Mukhamedbaev, A.; Tulaganow, A.; Khasanova, M.; Nizamov,T.; Mukhamedbaev, A.*
Bindemittel mit wenig Portlandklinker auf Basis von Industrieabfällen

n.e. P 1.76 *Hecker, A.; Herrmann, J.; Rickert, J., Ludwig, H.-M.*
Wechselwirkungen zwischen Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen und Methylcellulosen

P 1.77 *Sturm, P.; Gluth, G. J. G.; Brouwers, H. J. H.; Kühne H.-C.*
Structural Investigations on one-part geopolymers with different chemical composition

n.e. P 1.78 *Veshniakovaa, L.; Ayzenstadta, A.; Zhernovskyb, I.; Strokova, V.*
Surface activity of silica containing component in the composite binder

P 1.79 *Higl, J., Lindén, M.*
A confocal Raman microscopy (CRM) and ATR-IR spectroscopy study of monoclinic C3S hydration

P 1.80 *Etzold, M. A., McDonald, P. J., Faux, D. A., Routh, A. F.*
Filling of three-dimensional space by two-dimensional structures: new sheet models for the meso-structure of C—S—H

P 1.81 *Kardumyan G., Nesvetaev G.*
Models for Assessment of Impact of Prescription-Technological Factors on Porosity and Properties of Cement Stone

P 1.82 *Anikanova L., Kudyakov A., Volkova O.*
Physico-chemical studies of hardening of acid fluorides binders

P 1.83 *Petropavlovskaya, V.; Pershikova, M.*
Modified gypsum building materials with a basalt additive

P 1.84 *Wang, L.; Liu, Y.*
Effect of Heavy Metals on Structure and Morphology of C-S-H Gel

P 1.85 *Winnie Matthes, Thomas Bohne, Moussa Baalbakia,*
Albrecht WolterImprovement of concrete performance by packing optimization of the cement

P 1.86 *Goisis, M., Capone, C.*
Clinker grinding process and cement properties improvements by additives

P 1.87 *S.V. Sychugov, Y.V. Tokarev, T.A. Plekhanova, O.Y. Michailova, D.R. Gaynetdinova, S.A. Senkov*
Binders based on natural anhydrite and modified by finely-dispersed wastes

P 1.88 *Fang, J.-C., Fu, Q.-L., Lei, X.-Y., Wang, J.-F.,*
Ein neuartiger Schnellreparaturmoertel: Eigenschaften und Anwendungsbeispiele aus der Praxis

P 1.89 *Wang, D.; Li, F. Z.; Zhu, H.*
NOx Emission and Control in China's Cement Industry

P 1.90 *Hlaváček, P.; Xu, L.; Rößler, Ch.*
SEM backscattered image analysis of cementitious composites: Statistical estimation of phase quantification error

P 1.91 *Hartmann, A., Funk, L., Buhl, J.-Ch.*
Syntheseexperimente von Tobermorit und Xonotlit bei Reaktionszeiten von 10,5 h – 40,5 h

2 Betone und Betondauerhaftigkeit

P 2.01 *D.D. Khamidulina, I.V. Shishkin*
Possibility of application of fractal geometry in the research of the properties of building materials

P 2.02 *Poznyak, O., Melnyk, A., Soltysik, R.*
The Properties and Peculiarities of Structure Formation of Aerated Concrete

P 2.03 *Voinitchi R., Voinitchi C.-D., Badanoiu A.*
Correlations between structure and properties of pervious concrete

P 2.04 *Sivkov S. P., Kudysheva I. C.*
Ammonia emission from cement concretes

P 2.05 Mazmanyan S.V., Safaryan A.M., IsrayelyanV.R., Papyan G.B., Gharibyan H.R
Concrete new generation of low cement consumption

P 2.06 *Vyrovoy, V.; Korobko, O.; Sukhanov, V.; Kotsiurubenko, O*.
Role of own deformations of hardening binder in concrete structure organization

P 2.07 *A.D. Tolstoj, W.S. Lessowik, J.A. Kowaljowa*
Pulverbetone auf Kompositbindemitteln mit der Verwendung von Industrieabfällen*

n.e. P 2.08 *Fomin, A.Y.; Khozin, V.G.*
Application of sulfur in building materials

n.e. P 2.09 *Khozin, V.G; Morozov, N.M.; Stepanov, S.V.*
Multifunctional additives for nonheated concrete tehnology

P 2.10 *T. Arends, V. Elfmarkova, I.S. Pop, H.J.H. Brouwers.*
An ionic transport model in concrete with sorption and mineral precipitation/dissolution

P 2.11 *A. Lazaro, G. Quercia, H.J.H. Brouwers*
Production of a low CO2 footprint nano-silica and its application in concrete

P 2.12 *A. Keulen, A. van Zomeren, P. Harpe, W Aarnink, D.J.S. Simons*
Characterization and performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete

P 2.13 *Yu, Q.L., Yuan, B., Gao, X., Brouwers, H.J.H.*
Alkali activated ultra-lightweight concrete: an innovation on functionality and sustainability

n.e. P 2.14 *Yu, Q.L.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H*
Ultra-lightweight concrete: from research to large applications

P 2.15 *Lehmann, C., Meng, B., Němeček, J.*
Investigations on the process of autoclaving Ultra-High Performance Concrete (UHPC)

P 2.16 *Petrova T.M., Poletaev A.V., Sorvacheva Y.A., Chistiakov E.Y.*
Application of fracture mechanics methods for the assessment of crack resistance of slag-alkaline binders based concretes

P 2.17 *Sanytsky, M.; Rusyn, B.; Marushchak, U.; Kirakevych, I.*
High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials

n.e. P 2.18 *Lohaus, L.; Abebe, Y.A.*
Water Balance Design Concept for Flowable and Stable Concretes

P 2.19 *H.J.H. Brouwers*
The viscosity of a concentrated suspension of rigid polydisperse particles

n.e. P 2.20 *Plugin, A.A. u.a.*
Interaction of mineral and polymer fibers with cement stone and its effect on physical-mechanical properties of cement composites

P 2.21 *S. Y. Solodkyy, P.M. Koval, I. P. Babiak, O.Ya. Hrymak*
The impact of basaltic fiber on characteristics road concretes

P 2.22 *Solodkyy, S; Turba, Y.*
Improvement of the fracture crack resistance of the dispersion-reinforced concrete

P 2.23 *Morozov, N.M.; I.V. Borovskikh, I.V.; Khozin, V.G.*
High-strength sand basalt fibre concrete

P 2.24 *Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Ochirova N.N.*
Use of mineral fibers obtained by centrifugal blow method as component of fiber cement compositions

P 2.25 *Abdrakhmanova K.K.*
The nano-structured sulfur composites for road construction

P 2.26 *Müller, M.; Ludwig, H.-M.; Schulte-Schrepping, C.; Breitenbücher, R.*
Dauerhafte Betonfahrbahndecken durch Verwendung unterschiedlicher Bindemittel in Ober- und Unterbeton

P 2.27 *Sasnauskas, V., Augonis, A., Vaičiukynienė, D.*
The possibilities of environmentally hazardous industrial waste using in concrete technology

n.e. P 2.28 *Burnashev, A.I. u.a.*
High-gap-filling wood-polymeric compos on the basis of PVC

P 2.29 *Safaryan A.M., Mazmanyan S.V., Papyan G.B. , israyelyan V.R., yeranosyan A.H., gharibyan H.R.*
Application of modified pf in concret

P 2.30 *Plugin A.A., Plugin A.N., Plugin O.A., Romanenko O.V., Kalinin O.A., Miroshnichenko S.V., Babii A.I., Partala N.M.*
Reducing of energy intensity of concrete sleepers production using superplasticizers and hardening accelerators

n.e. P 2.31 *Samchenko, S.V.; Zemskova, O.V.; Kozlova, I.V.*
Stabilization of carbon nanotube dispersion

P 2.32 *Zaichenko, M., Qusay, Al-marshdi*
Effect of expansive agent and shrinkage reducing admixture in self-compacting shrinkage-compensating concrete

n.e. P 2.33 *Turchin, V.; Yudina, L.; Sattarova, A.; Khamatova, A.*
Physico-chemical fundamentals of sulfate corrosion compositions based on cement and slag alkaline binders

P 2.34 *Nickel, C., Juhart, J., Mittermayr, F., Klammer, D.*
Nachweis der Dauerhaftigkeit von umweltfreundlichem Beton

P 2.35 *Remus, R., Gebauer, G., Winzer, R., Albert, M.*
Dauerhaftigkeit von Beton in Lausitzer Tagebauseen – Sachstandsbericht nach 24 Monaten Auslagerung

P 2.36 *Tolmachov S.N.*
Research of Road Concrete Stability under Frosty-salt Influence

n.e. P 2.37 *Elfmarkova, V.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H.*
Influence of different exposure solutions on the chloride diffusion coefficient

P 2.38 *Lesovik R.V., Ageeva M.S., Pukharenko YU.V., Lesovik, G.A., Popov D.YU.*
Textile Fiber Concrete on the basis of the Composite Binding Materials*

P 2.39 *Bashenov J.M., Chartschenko A.I., Djatlov A.K.*
Selbstverdichtende Sandbetone auf der Basis nanomodifizierte Bindemittel fur den Monolithbau

P 2.40 *Alekseev V.,Dr. Kharchenko I.,Dr. Kharchenko A., Piskunov A.*
Management structure formation and properties of sprayed concrete in tunnel construction

P 2.41 *Palecki, S.*
Einfluss der Alterung auf die innere und äußere Schädigung von Hochleistungsbeton unter Frost- und Frost-Tausalzangriff

P 2.43 *Mirakhmedov M., Muzaffarova M.*
Methodological aspects of the development of resource-saving technologies of shifting sands fixation

P 2.44 *Adilkhodjaev I., Makhamataliev M., Tsoy M.*
About nature of interphase interactions of basalt aggregate and polycarboxylate superplasticizer with cement in multi-component concrete

P 2.45 *Rakitchenko K.S., Lesovik R.V, Pukharenko YU.V., Erofeev V.T.*
High quality fiber reinforced composites based on wastes products of Kursk magnetic anomaly region for repair and strengthening of reinforced concrete structures*

P 2.46 *Lesovik V.S., Puchka O.V., Shubin I.L., Vaysera S.S.*
The Theoretical Basis Of Designing The New-Generation Soundproof And Heat Insulating Glass Composites

P 2.47 *Van, V.-T.-A., Rößler, C., Dressel, D., Ludwig, H.-M.*
Freeze-thaw Resistance of High and Ultra-High Performance Concretes Containing Rice Husk Ash

3 Wandbaustoffe / Bauwerkserhaltung / Recycling

P 3.01 *Karapetyan, K.A., Avanesyan, A.S., Avetisyan, R.A.*
Influence of the concrete aging inhomogeneity on the carrying capacity of the building structures elements

P 3.02 *Kamilov, Sh.; Kamilov, Kh.; Tulaganov, A.; Nazarova, D.*
Einfluss der Zusätze auf die Eigenschaften der Baumörteln für die Restaurierung der historischen Denkmäler

P 3.03 *Gypser, A., Ulrich, M., Osburg, A.*
Systembauelemente aus Polymerbeton

n.e. P 3.04 *Pichugin, A.P.; Batin, M.O.; Khritankov, V.F.*
Enhancing of wood impregnated polymeric resins, modified by nanosized additives

P 3.05 *A.W. Giunta d'Albani, L.L. de Kluiver, A.C.J. de Korte, R.A.P van Herpen and H.J.H. Brouwers*
Mass-loss and flammability of synthetic insulation materials during pre-flashover phase

P 3.06 *Pushkarova, K.K.; Sukhanevych, M.V.; Bondar, K.V.*
Penetrability of waterproofing mortars: composition, properties, application features

P 3.07 Arezki, S., Chelouah, N., Tahakourt, A.
The effect of addition of grinded olive stones to the clay bricks

P 3.08 *Bogdanov, A.N.; Abdrakhmanova, L.A.; Khozin V.G.*
Modification of clay raw material by Polyfunctional additions

n.e. P 3.09 *Zhenzhurist*
Electromagnetic field and additives oxides alumina in technologies of the building ceramics

P 3.10 *Steinbauer V., Herwegh M., Bühler T., Raso R., Kaufmann, J. Zurbriggen R.*
Understanding hail impacts on External Thermal Insulation Composite System (ETICS)

P 3.11 *Eichhorn C. ,Wolter, A. , Eden W.,*
Einsatz von natürlichen Schwermineralsanden zur Steigerung der Rohdichte von Kalksandsteinen für einen hohen baulichen Schallschutz

P 3.12 *Artamonova, A.; Khudovekova, E.; Voronin, K.*
Foam concrete based on alkali activated binder from steel slag

P 3.13 *Jakowlew, G.I., Chasejew, D.R., Perwuschin, G.N., Galinowski, A.L., Pudow, I.A., Politajewa, A.I., Abaltussowa, T.A.*
Mit Ultra- und Nanodisperszusatzmitteln modifizierte Zellengassilikate

P 3.14 *Rübner, K., Schnell, A., Peplinski, B., Zimathies, A., Hempel, S.*
Mikrostrukturelle und mineralogische Eigenschaften leichter Gesteinskörnungen aus Mauerwerkbruch

P 3.15 *Leonovich S.N., Sviridov D.V., Schukin G.L., Radyukevich P.I., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A.*
Composition of dry mixes for non-autoclaved foam concrete natural curing

P 3.16 *Sulejmanowa, L.A., Lessowik W.S., Kara K.A., Lessowik, G.A.*
Zum Problem der Optimisierung von Porigkeit des Zellbetons der nichtautoklaven Erhärtung*

P 3.17 *Wolodtschenko, A.A., Lessowik, W.S.*
Hydraulisch erhärtende "Grüne" Verbundwerkstoffe auf Basis energiesparender Tone*

P 3.18 *Sultanov, A.A.; Axmedov, S.I.; Yakubov, S.F.; Kahharov, Sh.Kh.*
Foamed concrete on the base of alkaline and portland cements

P 3.19 *Krasinikova, N.M.; Khozin, V.G.; Eruslanova, E.V.*
Possibilities of the foam concrete perfection received from dry mixes

P 3.20 *Borovskikh I.V., Morozova N.N.*
The use of thin basalt fiber in the production of autoclaved aerated concrete.

P 3.21 *Glas, D. J., Yu, Q.L., Spiesz, P., Brouwers, H.J.H.*
Structural lightweight aggregates concrete

P 3.22 *C. Straub, M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers*
Autoclaved Aerated Concrete – Mix Parameters and Their Influence on Final Properties

P 3.23 Krämer, C., Schauerte, M., Kowald, T., Trettin, R.
Dreiphasenschäume als neue Leichtbauwerkstoffe und deren Einsatz in Schaumbeton und Ultrahochleistungsschaumbeton

P 3.24 *Bovkunov, E., Abdrakhmanova, K.*
Modification of plugging compositions for improving operational reliability of oil and gas wells

P 3.25 *Khripacheva, I. S., Nekrasova, S. A.*
Auswahl der Zusammensetzungen für Trockenmischungen

P 3.26 *Sivkov, S.; Potapova, E.; Zacharov, S.; Nazarov, D.*
Plaster construction solutions with the complex mineral modifier Meta-Mix

P 3.27 *Taranenkova, V.*
New walling materials on the base of dolomite binder

P 3.28 *Trykoz, L., Rachkovskiy, A., Savchuk, V.*
Untersuchungen der Verbundwerkstoffe aus Böden und Bioschlamm bei biologischer Reinigung

n.e. P 3.29 *Craciun, V.; Voinitchi, R.; Voinitchi, D.; Badanoiu, A.*
Improving the quality of recycled aggregates from concrete rubble

P 3.30 Ageeva, M.S., Lesovik, R.V., Erofeev V.T., Sopin, D.M., Lesovik, G.A.
The efficient composite building materials of the iron and steel industry waste*

P 3.31 *Florea, M.V.A, Brouwers H.J.H.*
Treatment of incineration by-products for generating new building materials

P 3.32 *C. Kulle, T. Schulz, L.Goretzki, H.M. Ludwig, A. Osburg*
Potential von aufbereitetem Schiefermehl als Betonzusatzstoff

P 3.33 *Valery Lesovik, Maria Frolova, Alexey Mestnikov*
"Green" Composites for North and Arctic Development*

P 3.34 *Lessowik W.S.; Sagorodnjuk L.H.; Ilinskaya G.G., Kuprina A.A*
Das Gesetz über die Verwandtschaft von Strukturen als theoretische Grundlage für die Projektierung von Trockenmischungen*

P 3.35 *Schulz, T. ; Linß, E.; Ludwig H.-M.*
Recycling von Gipsbauplatten – Optimierung der Auf-bereitung hinsichtlich der Sekundärrohstoffqualität

n.e. P 3.36 *Hecker, A.; Erfurt, W.*
Charakterisierung der Erhärtung von Putz auf saugenden und nicht saugenden Untergründen mittels Ultraschall

n.e. P 3.37 *Hecker, A.; Röder, R.*
Verbesserung der Oberflächengüte von Maschinenputzgipsen durch eine optimierte Putzmaschine

P 3.38 Eckart, A., Ludwig, H.-M.
Entwicklung eines Mörtelsystems für sulfathaltiges und hydraulisches Mauerwerk

P 3.39 *Yessimov, B.O., Adyrbayeva, T.A., Dubinina, Ye.S.*
Acid-resistant ceramic brick on the basis of the new types of minerals

P 3.40 *P.Sachartschenko, A.Gavrisch, W.Onoprienko, J.Iwastschenko*
Baustoffmarkt der Ukraine. Moderne energieeffiziente Wandbaustoffe: Problemstellung und Forschung

P 3.42 *Florea, M.V.A, Brouwers H.J.H.*
Treatment of incineration by-products for generating new building materials

H.-M. Ludwig

CO_2-arme Zemente für nachhaltige Betone

1. Einführung

Im Zementbereich können im Moment zwei Megatrends erkannt werden. Einen Trend, der insbesondere in Mitteleuropa und Deutschland sehr deutlich zu beobachten ist, stellt die Spezialisierung von Bindemitteln für genau definierte Anwendungsbereiche dar. Während in früheren Jahren für sehr unterschiedliche Anwendungsbereiche einheitliche Zemente verwendet wurden, kommen heute sehr oft maßgeschneiderte Lösungen zum Einsatz. Getrieben wird diese Entwicklung von neuen Herausforderungen insbesondere im Bereich der Betontechnologie. So werden bereits Zemente und Bindemittel für Anwendungsbereiche wie Spritzbeton, Fahrbahndecken, Fertigteile, hochfeste und ultrahochfeste Betone, selbstverdichtende Betone, Pflastersteine „individualisiert“. Die Folge davon ist eine deutlich gesteigerte Leistungsfähigkeit innerhalb des definierten Nutzungsbereichs.

Einen zweiten Megatrend stellt zweifelsohne die ökologische Ausrichtung der Zementproduktion und der Zemente selbst dar. Noch vor wenigen Jahrzehnten standen die Kriterien Wirtschaftlichkeit und Leistungsfähigkeit im Mittelpunkt der Betrachtungen. Seit einiger Zeit hat sich die Nachhaltigkeit als weiterer Schwerpunkt etabliert. Nachhaltigkeitsaspekte spielen dabei neben den damit verbundenen ökologischen Zielstellungen auch zunehmend monetär und marktpolitisch eine Rolle. Recycling wird mit neuen Gesetzgebungen zur Kreislaufwirtschaft immer wichtiger. Ökobilanzen von Baustoffen und Gebäuden werden erstellt und durch die Verbraucher auch zunehmend wahrgenommen. Und nicht zuletzt werden CO_2–Handel und steigende Energiepreise dazu führen, dass Zemente zukünftig möglichst energie- und CO_2–arm hergestellt werden müssen.

Vor diesem Hintergrund werden bereits heute von Seiten der Zementhersteller erhebliche Anstrengungen unternommen, um die CO_2–Emission bei der Zementherstellung zu senken. Ein ganz wesentliches Instrumentarium stellt hierbei der Einsatz von traditionellen Kompositmaterialien wie Flugasche, Hüttensand und Kalksteinmehl dar. Bis zu einem bestimmten Anteil im Zement ist es mit diesen Materialien möglich, den Portlandzementklinkeranteil im Zement weitgehend qualitätsneutral zu senken. Im Blickpunkt der Forschung stehen derzeit bislang noch nicht im Zement genutzte Kompositmaterialien wie calcinierte Tone. Daneben wird weltweit fieberhaft an neuen Ansätzen für CO_2–ärmere Binder gearbeitet.

Der vorliegende Beitrag soll einen Überblick über den derzeitigen Stand auf dem Gebiet CO_2–armer Zemente und Bindemittelsysteme geben.

2. Ausgangssituation

Mit der Produktion von einer Tonne Zementklinker ist eine CO_2–Emission von ca. 0,85 Tonnen verbunden, wobei 70 % des CO_2 rohstoffbedingt aus der Entsäuerung des Kalksteins resultieren und 30 % durch den elektrischen und thermischen Energieverbrauch verursacht werden. Die hohen spezifischen CO_2– Emissionen bei der Herstellung des Klinkers führen dazu, dass die Zementindustrie global für ca. 5 % des CO_2–Ausstosses verantwortlich ist.

Die Prognosen der Internationalen Energieagentur (IEA) für die Entwicklung des weltweiten Zementabsatzes gehen bis zum Jahr 2050 von mindestens 4,2 Mrd. Tonnen Zement aus [1], was gegenüber dem Bezugsjahr von 2005 eine Verdopplung der Zementmenge bedeuten würde. Da die reale Zementmenge im Jahr 2010 mit 3,3 Mrd. Tonnen schon oberhalb der prognostizierten Menge von 2,9 Mrd. Tonnen für 2015 lag, wird die Zementmenge im Jahr 2050 wohl eher zwischen 5 und 6 Mrd. Tonnen liegen.

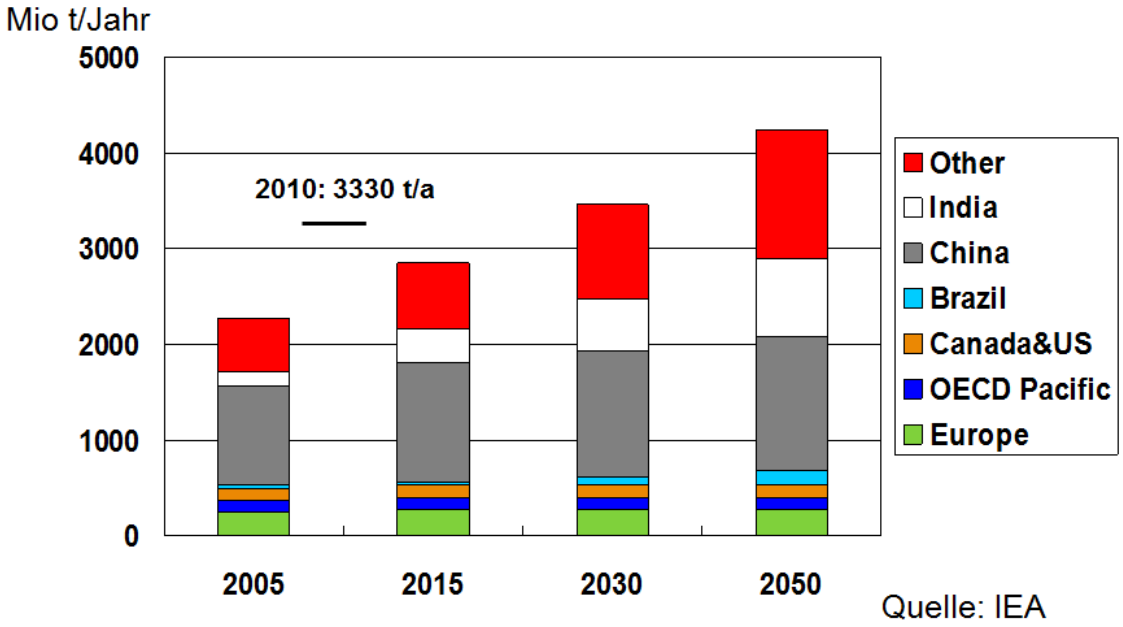


Abb. 1: Prognostizierte Entwicklung der Zementabsatzmenge bis 2050 nach Regionen nach [1] und tatsächliche Absatzmenge 2010

Die Prognosen verdeutlichen das ganze Ausmaß der zementbedingten CO_2–Problematik. Bei unveränderter Produktionstechnologie würde sich die emittierte CO_2–Menge parallel zum Anstieg der Zementmengen entwickeln, so dass bezogen auf das Jahr 2005 auch von mindestens einer Verdopplung der CO_2–Menge ausgegangen werden müsste.

Im Auftrag der G 8 – Staaten hat die IEA für alle energieintensiven Branchen sogenannte Technology Roadmaps ausgearbeitet [1]. Für die Zementindustrie wird in diesen Roadmaps festgestellt, dass die Emissionen trotz der prognostizierten

Mehrmenge an Zement bis 2050 gegenüber 2005 um ca. 17 % gesenkt werden können, wenn entsprechende Maßnahmen eingeleitet werden. Die Reduktionsmenge ergab sich aufgrund der Analyse aller zur Verfügung stehenden Technologien zur Senkung der CO_2–Emissionen.

Folgende Hauptinstrumentarien werden dabei als maßgebend angesehen:

Carbon Capture and Storage (CCS-Technologie)	56 % CO_2–Minderung
Alternative Brennstoffe mit hohem Biomasseanteil	24 % CO_2–Minderung
Verbesserung Energieeffizienz	10 % CO_2–Minderung
Verringerung Klinker/ Zement Faktor	10 % CO_2–Minderung

Die Verringerung des Klinker/ Zement Faktors und die Entwicklung neuer CO_2–ärmerer Bindemittelsysteme stellen den Kern des vorliegenden Beitrags dar. Die ersten drei Maßnahmen sollen an dieser Stelle nur kurz erläutert werden.

Mit der Entwicklung von **CCS-Technologien** zur Abscheidung und unterirdischen Speicherung von CO_2 wird gerade erst begonnen. Dabei erweisen sich insbesondere die beiden Abscheidetechnologien Post-Combustion Prozess und Oxyfuel Verfahren als prinzipiell für die Zementindustrie geeignet. Die Post-Combustion Capture Technology wird derzeit in verschiedenen Pilotanlagen untersucht (z.B. Brevik [2], Taiwan Cement [3]). Für sie liegen schon eine ganze Reihe von Erfahrungen vor, so dass von der technischen Seite eine mittelfristige Implementierung der Technik realisiert werden könnte. Hingegen befindet sich das Oxyfuel Verfahren noch im Entwicklungsstadium [4], so dass mit einer mittelfristigen Einführung des Verfahrens in den Zementherstellungsprozess nicht zu rechnen ist. Unabhängig von der technischen Realisierbarkeit stehen einer Umsetzung momentan auch die enormen Mehrkosten entgegen, die mit den Verfahren verbunden sind. Je nach Verfahren (ohne Transport und Lagerung) betragen sie zwischen 40 und 125 Euro pro Tonne Zement [5]. Da auch verschiedene Fragen der CO_2–Einlagerung noch ungeklärt sind und darüber hinaus nur wenig brauchbare geologische Formationen dafür zur Verfügung stehen, ist derzeit völlig offen, ob die CCS-Technologie wirklich einen nennenswerten Beitrag für die Senkung der CO_2–Emissionen im Zementherstellprozess liefern kann.

In den vergangenen Jahren wurde - dem Nachhaltigkeitsgedanken folgend – der Anteil an **sekundären Brennstoffen** bei der Zementproduktion in einigen Märkten stark erhöht. Weltweit liegt der Einsatz bislang zwar deutlich unter 10 % (Abb. 2 aus [6]). Insbesondere in Deutschland und Österreich werden jedoch erhebliche Mengen an Sekundärbrennstoffen eingesetzt. Heizwertbezogen kann im Mittel in Deutschland von einer Einsatzrate von ca. 70 % ausgegangen werden, wobei einige Werke bereits seit längerer Zeit ihre Anlage mit 100 % Sekundärbrennstoffen betreiben.

Der Übergang auf hohe Sekundärbrennstoffraten ist sowohl technologisch wie auch hinsichtlich der Klinkerchemie eine Herausforderung. Insbesondere die veränderte Flammenlänge verändert die Klinkereigenschaften nachhaltig [6]. Die bei Sekundärbrennstoffeinsatz i.d.R. längere Flamme führt zu größeren Alitkristallen und

damit zu einem veränderten Festigkeitsverlauf mit niedrigeren Früh- und höheren Endfestigkeiten [7]. Die frühen Festigkeiten können auch durch den Phosphoreintrag bei der Verbrennung von bestimmten Sekundärbrennstoffen beeinflusst werden. So kann durch den Einsatz von Tiermehlen, Knochenmehlen aber auch durch Klärschlamm im erhöhten Maße Phosphor in den Klinker eingetragen werden. Die Folge hiervon ist eine Stabilisierung des Belits über eine Mischkristallbildung C_2S und C_3P und ein Abfall des Alitgehaltes [8], [9]. Damit verbunden sind Veränderungen in der Festigkeitscharakteristik entsprechender Zemente.

Ein wichtiger Parameter ist auch der Sulfatisierungsgrad des Klinkers, der beim Einsatz höherer Sekundärbrennstoffraten nicht nur stärker schwankt, sondern sich durch geänderte Sulfatgehalte im Brennstoff auch generell verändern kann [7]. Dadurch kommt es zu einer mengenmäßigen Verschiebung der beiden C_3A-Modifikationen kubisch und orthorhombisch und der Gehalt an K_2SO_4 kann sich verändern. Neben einem veränderten Abbinde- und Erhärtungsverhalten würde dies auch die Wirkung der neuen Fließmittelgeneration auf PCE-Basis stark beeinflussen [10].

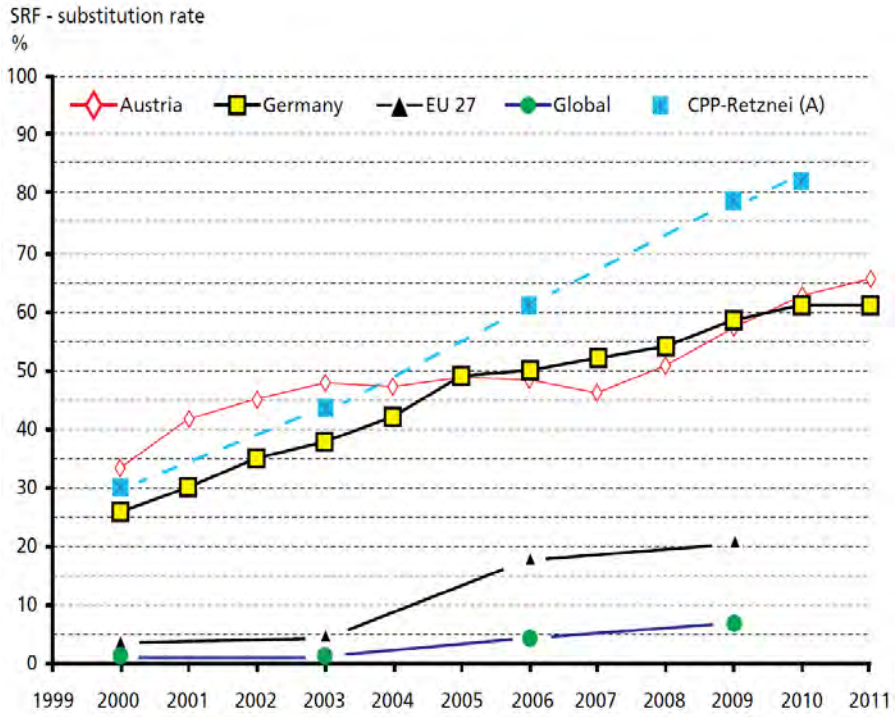


Abb. 2: Einsatz von Sekundärbrennstoffen in der Zementindustrie aus [6]

All diese Faktoren sind beherrschbar, wobei hierfür ein gewisser Aufwand betrieben werden muss. Die Implementierung hoher Sekundärbrennstoffraten ohne flankierende Maßnahmen, zu denen z.B. eine strenge Eingangskontrolle der entsprechenden

Stoffströme oder auch die Optimierung des Brenners gehören, ist ohne Qualitätsverluste am Zement nicht möglich [11], [12].

Alternative Brennstoffe können sowohl über ihren niedrigeren Kohlenstoffanteil als auch über ihren Biomasseanteil die CO_2–Emissionen im Zementwerk senken. Sekundärbrennstoffe wie Holz, Klärschlamm und Tiermehle (Blut- und Knochenmehle) weisen einen Biomasseanteil von 100 % auf und wirken sich demzufolge besonders vorteilhaft auf die CO_2–Bilanz aus.

Maßnahmen zur **Energiereduzierung** werden in der Zementindustrie schon aus Kostengründen seit langer Zeit umgesetzt. In den letzten 20 Jahren sank der mittlere elektrische Energieverbrauch bei der Zementherstellung von 118 kWh/t Zement (1990) auf 103 kWh/t Zement (2012) [13]. Weitere Einsparungen sind vor diesem Hintergrund schwierig, zumal der thermische Energieaufwand im Bereich des Ofens sich mit ca. 3500 kJ/kg bereits nahe an der theoretisch notwendigen Energie für die Stoffumwandlung bewegt [14]. Es ist deshalb richtig, dass die IEA diesem Bereich nur einen Beitrag von lediglich 10 % an der potentiell möglichen CO_2–Reduzierung einräumt. Andererseits sind von der gesamten elektrischen Energie, die in einem Zementwerk verbraucht wird, ca. 2/3 auf die beiden Mahlprozesse Rohstoffmahlung und Zementmahlung zurückzuführen. Der niedrige Wirkungsgrad der derzeit genutzten Mühlenaggregate bietet hier sicher mittelfristig Potential zur weiteren Reduzierung des Energiebedarfs.

3. Klinkerreduktion im Zement

3.1 Einsatz von traditionellen Kompositmaterialien

Die Verringerung des Klinker/ Zement Faktors wird heute maßgeblich durch den Einsatz von Kompositmaterialien (im englischen Sprachraum SCMs – Supplementary Cementitious Material) vorangetrieben, die als weitere Hauptbestandteile neben dem Klinker zum Einsatz kommen. In Deutschland hat sich über alle Festigkeitsklassen betrachtet der Marktanteil des CEM I in den letzten 10 Jahren faktisch halbiert (Abb. 3 mit Daten aus [15]). In der Festigkeitsklasse 32,5 wird in einigen Regionen überhaupt kein CEM I mehr angeboten. An die Stelle des traditionellen Portlandzementes treten nun Portlandkompositzemente der Gruppe CEM II, die sowohl in Deutschland wie auch in ganz Europa den größten Marktanteil aufweisen. Der Trend hin zu Kompositzementen der Klasse CEM II wird in Deutschland momentan von hüttensand- und kalksteinmehlhaltigen Zementen getragen. Flugaschehaltige CEM II-Zemente kommen in Deutschland bislang kaum zum Einsatz.

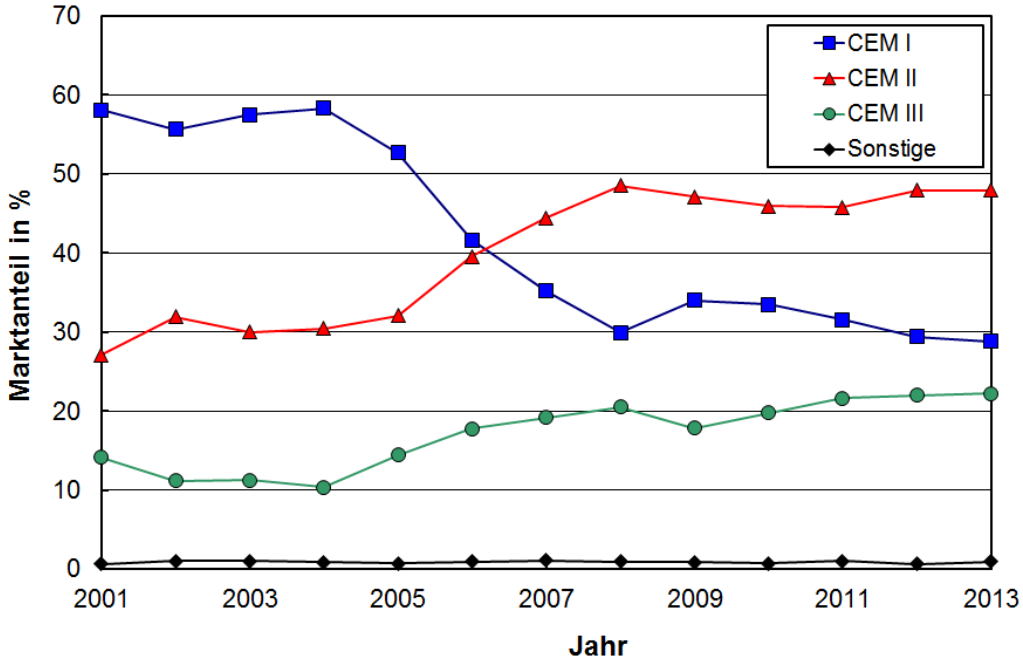


Abb. 3: Marktanteil verschiedener Zementarten in Deutschland von 2001 bis 2013 [15]

Neben den CEM II-Zementen spielen in Deutschland Hochofenzemente der Klasse CEM III traditionell eine große Rolle. Auch diese Zemente haben ihren Marktanteil in den letzten 10 Jahren von ca. 10 % auf über 20 % verdoppeln können. Eine wichtige Zementart ist hier insbesondere der CEM III/A 42,5 N, der im Transportbeton CEM II-Zemente der Festigkeitsklasse 32,5 partiell ersetzt hat.

Das gerade die Portlandkompositzemente der Klasse CEM II in der Lage waren in einem relativ kurzen Zeitraum den CEM I zu substituieren, hat seinen Grund. Anders als bei höheren Anteilen von Kompositmaterial im Zement (z. B. CEM III, CEM IV oder CEM V Zemente) unterscheiden sich Portlandkompositzemente in vielen Eigenschaften nur unwesentlich von normalen Portlandzementen [16], [17]. Bei höheren Anteilen an Kompositmaterial im Zement, die vor dem Hintergrund der CO_2–Einsparung durchaus wünschenswert wären, ändern sich wesentliche Zementeigenschaften deutlich. Dies betrifft insbesondere die Frühfestigkeiten und einige Dauerhaftigkeitskriterien. Die Konsequenz daraus ist, dass entsprechende Zemente wie beispielsweise der CEM III/B nicht als Massenzemente eingesetzt werden können und ihr Einsatz sich auf spezielle Applikationen beschränkt.

Im Folgenden soll kurz auf die Aspekte Frühfestigkeit und Dauerhaftigkeit eingegangen werden. Weiterführende Informationen sind in [18] und [19] enthalten.

Festigkeitsentwicklung

Die frühen Festigkeiten liegen bei komposithaltigen Zementen i.d.R. niedriger als bei reinen Portlandzementen der gleichen Festigkeitsklasse. Je höher der Anteil an Kompositmaterial im Zement eingestellt wird, umso größer wird der Festigkeitsunterschied im frühem Hydratationsstadium. Verantwortlich hierfür ist der inerte, puzzolanische oder auch latent-hydraulische Charakter der Kompositmaterialien, aufgrund dessen festigkeitsbildende Hydratphasen entweder in geringerem Umfang oder zu späteren Zeiten gebildet werden. Der Einfluss von Kompositmaterialien auf die Frühfestigkeiten ist beispielhaft für Hüttensand auf Abbildung 4 dargestellt. Während im Bereich der Portlandkompositzemente (hier CEM II/A) zwar deutliche, zumindest für die Transportbetonindustrie aber tolerierbare Unterschiede in der Frühfestigkeit auftreten, sind die Differenzen im Fall der Hochofenzemente gravierend.

Angehoben werden können die Frühfestigkeiten bei Portlandkompositzementen durch eine höhere Feinheit des Klinkeranteils und durch den Einsatz von beschleunigenden Mahlhilfen. Auch der Einsatz von neuen Erhärtungsbeschleunigern auf der Basis heterogener C-S-H-Keime (X-Seed) ist möglich [20]. Alle diese Maßnahmen wirken aber ausschließlich beschleunigend auf den Klinkeranteil im Kompositzement. Wirkungsvolle Beschleunigungsstrategien für die Kompositmaterialien selbst fehlen bislang.

Im Bereich der Transportbetonindustrie stellen Portlandkompositzemente bereits heute den Standardzement dar. Hier kann i.d.R. problemlos innerhalb der Festigkeitsklasse 32,5 von CEM I auf einen CEM II gewechselt werden. In der Fertigteilindustrie, wo Früh- und Frühstfestigkeiten für einen reibungslosen Ablauf des technologischen Prozesses unabdingbar sind, ist ein Wechsel von CEM I auf CEM II teilweise nicht innerhalb derselben Festigkeitsklasse möglich. Hier kann u.U. ein CEM I 42,5 R nur durch einen CEM II 52,5 R ersetzt werden, um ähnliche Frühfestigkeiten zu erreichen.

Dauerhaftigkeit

Für den möglichen Einsatz neuer CO_2–ärmerer Zemente ist die Dauerhaftigkeit ein ganz maßgebliches Kriterium, welches allerdings bei noch unbekannten Systemen aufgrund des fehlenden Erfahrungsschatzes schwer einschätzbar ist. Dennoch ist es unabdingbar den Blick nicht nur auf eine mögliche CO_2–Einsparung und eine gute Festigkeitsentwicklung zu richten, sondern auch auf das Dauerhaftigkeitspotential des entsprechenden Bindemittels. Ein CO_2–armes Bindemittel, was für bestimmte Expositionen ungeeignet ist und zum frühzeitigem Rückbau eines Betonbauwerkes führen würde, wäre nicht nachhaltig. Gipsbinder beispielsweise haben eine hervorragende Ökobilanz. Staudämme sollte man mit ihnen allerdings nicht bauen.

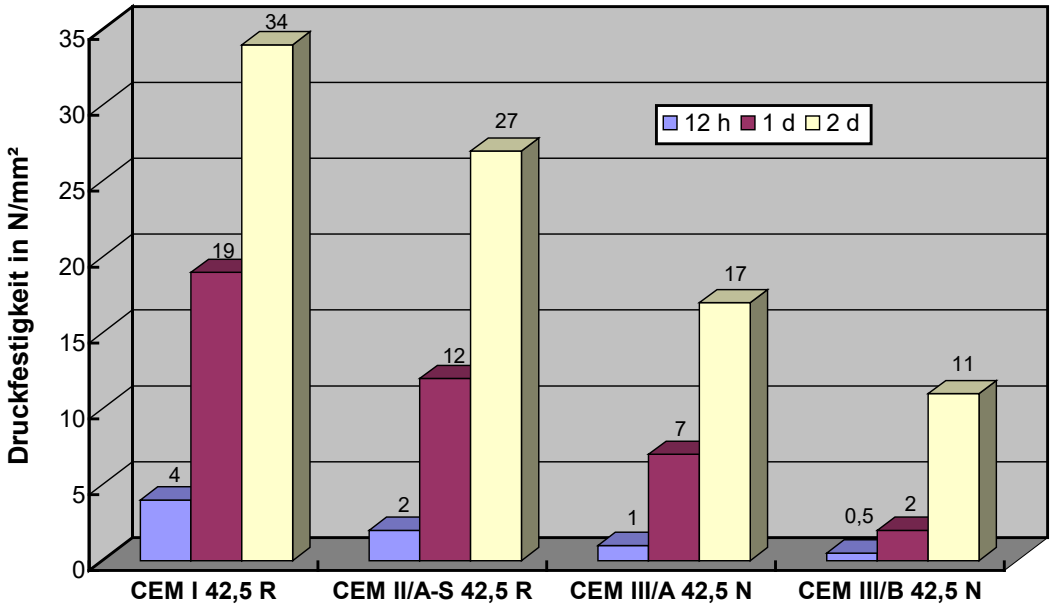


Abb. 4: Frühfestigkeiten von Zementen (identische Klinkerbasis) mit unterschiedlichen Hüttensandgehalten (CEM II/A: HÜS = 18 M.-%, CEM III/A: HÜS = 55 M.-%, CEM III/B: HÜS = 70 M.-%)

Für die allermeisten CEM II- und CEM III-Zemente der DIN EN 197 liegen entsprechende Langzeiterfahrungen in der Zwischenzeit vor, so dass ihre Wirkung auf die Betondauerhaftigkeit relativ sicher prognostizierbar ist.

Der derzeitige Kenntnisstand zum Dauerhaftigkeitspotential der wichtigsten komposithaltigen Zemente ist in der Tabelle 1 für die wesentlichen Expositionen nach DIN EN 206-1 zusammengefasst. Erkennbar ist, dass im CEM II/A-Bereich unabhängig vom verwendeten Kompositmaterial eine identische Leistungsfähigkeit wie bei reinen CEM I-Zementen erwartet werden kann. Hingegen wirken sich höhere Kompositgehalte (CEM II/B, CEM III) teilweise deutlich auf einige Dauerhaftigkeitskriterien aus [21].

Der Zement beeinflusst dabei die Betondauerhaftigkeit im Wesentlichen über die sich ausbildende Gefügedichtigkeit und/oder über die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Erhärtungsprodukte zum Zeitpunkt des Angriffs. Teilweise wirkt sich die Zementart auch auf die Effektivität von dauerhaftigkeitsrelevanten Betonzusatzmitteln (z.B. Luftporenbildner) aus [22]. Alle diese Faktoren hängen maßgeblich von der Art und Menge des eingesetzten Kompositmaterials ab.

Auf andere Expositionen, die in der DIN EN 206-1 nicht aufgeführt sind, wirkt sich der Einsatz bestimmter Kompositmaterialien sehr positiv aus. So kann der Sulfatwiderstand bekanntermaßen durch Hüttensand und Flugasche maßgeblich

verbessert werden. Durch Flugasche ist auch eine Verhinderung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion möglich, wie neuere Untersuchungen an Portlandkompositzemente auf Basis von Flugasche zeigen [23], [24].

	Frost-widerstand	Frost-Tausalz-Widerstand	Carbona-tisierung	Chlorid-widerstand
CEM II/A-S	0	0	0	+
CEM II/B-S	0	0	0	+
CEM III/A*	0	0	0	+
CEM II/A-V	0	0	0	0
CEM II/B-V	0/-	0/-	0	+
CEM II/A-LL	0	0	0	0
CEM II/B-LL	0/-	0/-	0	0
CEM III/A	0	0/-	0/-	+
CEM III/B	0	-	-	+

* CEM III/A mit Hüttensandgehalt ≤ 45 M.-%

Tab 1: Einschätzung des Dauerhaftigkeitspotentials komposithaltiger Zemente im Vergleich zu CEM I-Zementen (o unverändert, + verbessert, - verschlechtert)

3.2 Neue Kompositzemente

Die derzeitige europäische Zementnorm DIN EN 197/1 sieht 5 verschiedene Zementarten vor. Dabei kommen die Zementarten CEM IV und CEM V in Mittel- und Nordeuropa nicht oder kaum zum Einsatz, da sie bei den auftretenden Expositionen kein ausreichendes Dauerhaftigkeitspotential für die entsprechenden Betone bieten. Im Wesentlichen werden hier die Zementarten CEM I, CEM II und CEM III verwendet.

Seit einigen Jahren gewinnen innerhalb der Gruppe der CEM II-Zemente die sogenannten Multikompositzemente CEM II-M-Zemente, bei denen verschiedene Kompositmaterialien in Kombination eingesetzt werden können, zunehmend an Bedeutung. Neben der Möglichkeit, die technische Performance der Zemente durch optimale Kombination verschiedener Materialien zu steigern, können die Zementhersteller sich auch flexibler auf wechselnde Verfügbarkeiten der Kompositmaterialien einstellen. Die Multikompositzemente können derzeit als CEM II/A-M Zemente (Kompositmaterialien bis 20 M.-%) und als CEM II/B-M Zemente (Kompositmaterialien von 21 bis 35 M.-%) hergestellt werden. Ein Blick auf die entsprechenden Dreistoffdiagramme (Abb. 5) zeigt, dass oberhalb dieser bereits

genormten Zusammensetzungen Bereiche existieren, die derzeit durch die Norm noch nicht abgedeckt sind.

Um die offenen Felder in das europäische Normenkonzept zu integrieren, wird momentan über eine Erweiterung der Zementpalette diskutiert. Der aktuelle Stand der Empfehlungen der WG 6 an das zuständige europäische Normenkommittee TC 51 ist im abgebildeten Dreistoffdiagramm gekennzeichnet und umfasst folgende neue Zementarten:

- CEM II/C-M (P-LL)
- CEM II/C-M (V-LL)
- CEM II/C-M (S-LL)

Bei diesen neuen Multikompositzementen soll der Kalksteingehalt generell auf 20 M.-% begrenzt werden. Der Klinkergehalt darf 50 M.-% nicht unterschreiten. Darüber hinaus ist für das spezielle Stoffsystem Klinker-Kalkstein-Hüttensand auch ein CEM VI (S-LL) vorgesehen, der einen Mindestklinkergehalt von nur 35 M.-% aufweisen muss.

Inwieweit es wirklich zu einer Normung dieser Zementarten kommt und ob sie sich in diesem Fall am Markt durchsetzen können, bleibt abzuwarten. Bezüglich der CO_2–Einsparung bieten die angedachten Zementarten durchaus Potential.

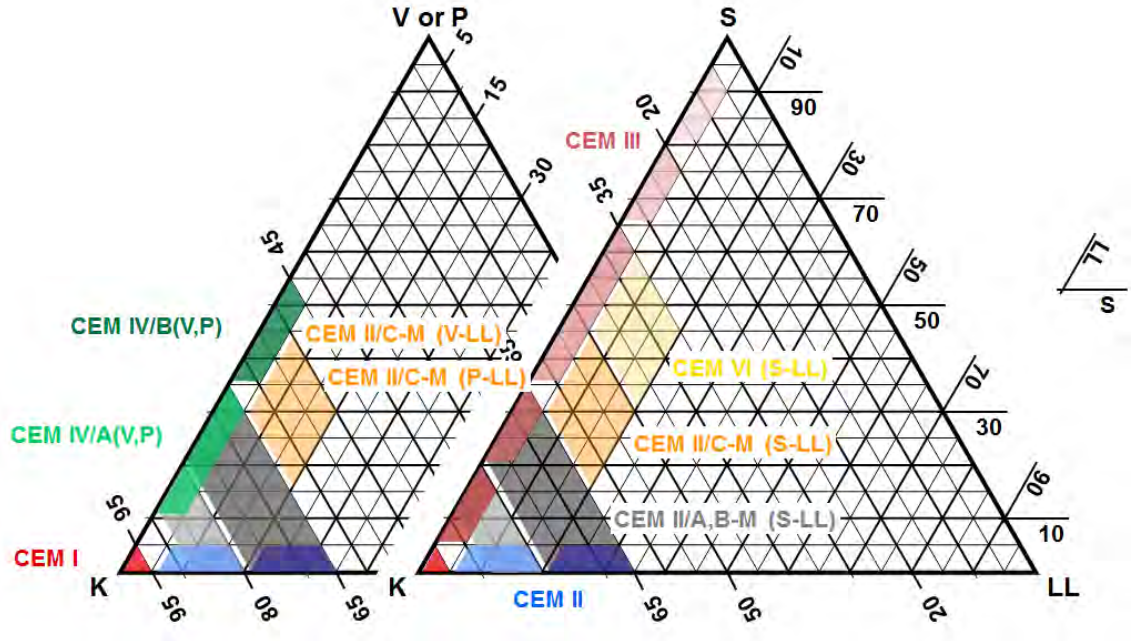


Abb. 5: Dreistoffdiagramme Klinker (K) – Kalkstein (LL) – Flugasche (V) oder Puzzolan (P) oder Hüttensand (S) und Einordnung der Zementarten nach Wolter [25]

3.3 Neue Kompositmaterialien

Bei einer im Jahr 2050 zu erwartenden Zementmenge von ca. 5 bis 6 Mrd. Tonnen stellt sich die Frage, welche Klinkersubstitutionsraten unter Einbeziehung aller verfügbaren Kompositmaterialien überhaupt möglich sind. Von allen in Frage kommenden reaktiven Materialien stehen derzeit lediglich Flugasche (weltweit ca. 700 Mio. t/a) und Hüttensand (weltweit ca. 250 Mio. t/a) in relevanten Mengen zur Verfügung. Die Anfallmengen beider Stoffe sind dabei erheblichen konjunkturellen und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Und beide Stoffströme sind u.U. zukünftig aufgrund technologischer Änderungen an der Prozessführung nicht mehr in einer für die Zementherstellung ausreichenden Qualität verfügbar (Flugasche: z.B. Absenkung der Kesseltemperaturen und dadurch geringerer Glasgehalt, Bindung von Quecksilber durch Zusatz Aktivkohle, Hüttensand: z.B. Einführung der Trockengranulation). Bei der Flugasche kommt hinzu, dass mit der zunehmenden Nutzung alternativer Energien die Flugaschemenge generell abnehmen wird. Andere mögliche reaktive Materialien wie Silicastaub, natürliche Puzzolane oder auch im asiatischen Raum die Reisschalenasche spielen mit jährlichen Anfallmengen von deutlich < 50 Mio. t/a für die Absenkung der Klinkerfaktoren in den Zementen allenfalls eine lokal begrenzte Rolle. Natürlich ist der Kalkstein in nahezu unbegrenzter Menge verfügbar. Bedingt durch seine weitgehend inerten Eigenschaften ist die einsetzbare Menge als Klinkersubstitut jedoch stark beschränkt. Vor diesem Hintergrund wird weltweit intensiv nach Alternativen gesucht. Zwei sehr aussichtsreiche Stoffströme sind dabei die calcinierten Tone und die Stahlwerksschlacken.

<u>Calcinierte Tone</u>

Von allen potentiell möglichen neuen Kompositmaterialien wird den calcinierten Tonen weltweit die größte Beachtung geschenkt. Folgerichtig fand in diesem Jahr die „1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete“ in Lausanne statt, auf der der derzeitig Stand der Forschung auf diesem Gebiet diskutiert wurde.

Der große Vorteil calcinierter Tone ist ihre weltweite Verfügbarkeit und damit verbunden geringe Transportentfernungen zum Ort der Zementherstellung. Nachteilig ist die Notwendigkeit, die Tonmineralien mit Hilfe eines Temperaturprozesses in ein natürliches getempertes Puzzolan umwandeln zu müssen (nach EN 197-1 – Kompositmaterial Typ Q). Breitere Anwendung fanden bislang fast ausschließlich getemperte kaolinitreiche Tone, die als Metakaolin entweder als Ersatz für Silicastaub in Hochleistungsbetonen oder als alumo-silicatische Komponente in Geopolymeren zur Anwendung kamen. Um calcinierte Tone zukünftig auch als Hauptbestandteil im Zement zu nutzen, wird es allerdings notwendig sein, auch auf stärker verunreinigte Tone zurückzugreifen, die als Haupttonmineral nicht nur Kaolinit sondern u. U. auch Montmorillonit oder gar Illit aufweisen. Solche verunreinigten Tone sind sehr weit verbreitet und die Zementindustrie müsste darüber hinaus anders als bei kaolinitreichen Tonen nicht in einen kostenintensiven Wettbewerb mit anderen Industrien wie der Papierindustrie oder der keramischen Industrie treten.

Vor dem Einsatz solcher Tone sind wesentliche Fragestellungen zu klären, die sowohl die Produktionsbedingungen als auch die späteren Eigenschaften entsprechender Betone umfassen. Dabei ist zu bedenken, dass sich die Tone teilweise sehr grundsätzlich unterscheiden und somit der Erfahrungsbereich des Metakaolins verlassen wird [26].

Dies soll durch eine kurze Gegenüberstellung von kaolinitreichen und illitreichen Tonen dokumentiert werden. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse ist in [27] enthalten. Beim Kaolinit handelt es sich um ein 1:1-Schichtsilicat (Schichtladung = 0), bei dem die Zwischenschichtbindung durch Wasserstoffbrücken realisiert wird. Hingegen stellt der Illit ein 2:1-Schichtsilicat (Schichtladung = 0,6…0,9) mit einer Zwischenschichtbindung durch Kaliumionen dar. Die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Tonmineralien bedingen ein unterschiedliches Verhalten bei der Calcination. Im Fall des Kaolinits tritt im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C eine massive Dehydroxylation (Masseverlust ca. 14 %) auf, wobei der Verlust der OH-Gruppen zu einer Destabilisierung des Kristallgitters und einer ungeordneten Orientierung der Al- und Si-Atome führt [28], [29]. Im Ergebnis hiervon entsteht eine hochreaktive röntgenamorphe Phase (Metakaolin). Auch beim Illit findet in einem ähnlichen Temperaturbereich eine geringe Dehydroxylation (Masseverlust ca. 5 %) statt. Allerdings führt hier der Verlust der OH-Gruppen zu keiner Umorientierung, sondern lediglich zu einer Änderung der Koordination. Das Kristallgitter bleibt stabil. Eine puzzolanische Reaktivität kann bei Calciniertemperaturen bis 800 °C deshalb nicht festgestellt werden [28], [29]. Die Bildung von reaktivem Metaillit mit puzzolanischer Reaktivität tritt erst bei höheren Temperaturen ab ca. 900 °C auf, wenn durch Sinter- und Schmelzvorgänge ein flugascheähnliches Glas entsteht. Bei Einsatz von bezüglich der Puzzolanität optimalen Brennbedingungen (Kaolinit 600 – 800 °C, Illit 900 – 1100 °C) entsteht deshalb beim Kaolinit röntgenamorphes, hochporöses Metakaolin und beim Illit dichtes, glasiges Metaillit.

Die Verarbeitbarkeit von Betonen mit Metakaolin ist aufgrund dieser hohen Porosität bekanntermaßen schwierig. Ähnliche Schwierigkeiten sind beim Metaillit aufgrund der dichten Struktur nicht zu beobachten und zukünftig auch nicht zu erwarten.

Die Festigkeiten sind für beide Varianten in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt. Erkennbar ist zunächst, dass das Metakaolin erwartungsgemäß das reaktivere Material ist. Mischzemente mit 30 % Metakaolin zeigen bereits nach 7 Tagen Hydratation eine höhere Druckfestigkeit als die CEM I – Referenz. Der Metaillit kann im Mischzement, auch bei optimalen Brennbedingungen (1000 °C), die Druckfestigkeitswerte des CEM I selbst nach längerer Hydratationszeit nicht erreichen. Dennoch lassen die Festigkeitsverläufe erkennen, dass er zur Herstellung von Zementen, beispielsweise für den Bereich des Transportbetons, durchaus geeignet ist. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass höhere Metaillitmengen den Beton rötlich einfärben.

Neben der Verarbeitbarkeit und den Festigkeitsbeiträgen müssen calcinierte Tone auch bezüglich ihres Dauerhaftigkeitspotentials bewertet werden. Vorliegende Erkenntnisse zeigen, dass einige Dauerhaftigkeitskenngrößen durch calcinierte Tone

sehr positiv beeinflusst werden können. So kann die Alkali-Kieselsäure-Reaktion auch bei der Anwendung kritischer Gesteinskörnungen wirkungsvoll unterdrückt werden [30], [31]. Auch der Sulfatwiderstand wird in bestimmten Zement – Ton – Kombinationen positiv beeinflusst [31]. Sehr attraktiv erscheint die Kombination von calcinierten Tonen und Kalksteinmehl. Wichtig sind hier Faktoren wie die Verbesserung von Verarbeitungseigenschaften und die Kostenreduktion des Zementes. Daneben bilden sich aus dem Kalkstein durch die Bereitstellung von reaktivem Aluminium aus den Tonen eigenständige Monophasen (Monocarboaluminate), die die sulfathaltigen Monophasen ersetzen und zur Verbesserung der Betoneigenschaften beitragen [32], [33].

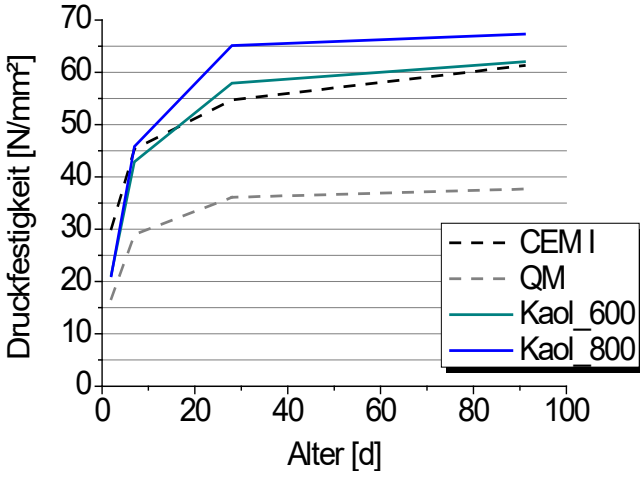


Abb. 6: Festigkeitsverlauf von CEM I 42,5 R im Vergleich mit Kompositzementen mit 30 M.-% Metakaolin (Brenntemperaturen 600 °C bzw. 800 °C) bzw. 30 % inertem Quarzmehl

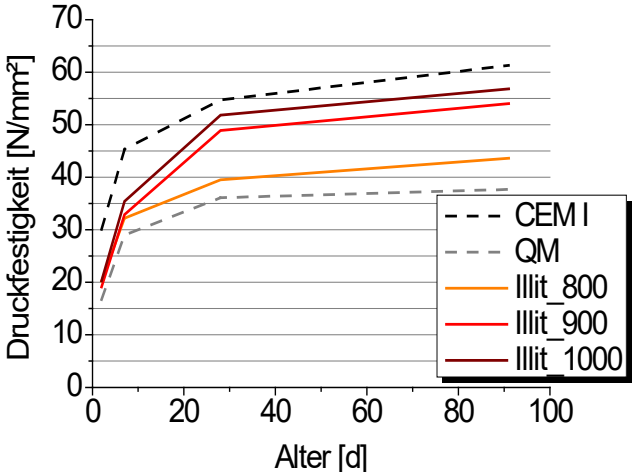


Abb. 7: Festigkeitsverlauf von CEM I 42,5 R im Vergleich mit Kompositzementen mit 30 M.-% Metaillit (Brenntemperaturen 800 °C, 900 °C, 1000 °C) bzw. 30 % inertem Quarzmehl

Stahlwerksschlacken

Ein weiteres potentielles Kompositmaterial für den Zement sind die Stahlwerksschlacken, die allerdings im Gegensatz zu den granulierten Hochofenschlacken (Hüttensand) im ursprünglichen Zustand keine nennenswerte Reaktivität zeigen. Deshalb werden die derzeit anfallenden ca. 7 Mio. Tonnen Stahlwerksschlacken in Deutschland bislang nicht im Zement eingesetzt, sondern kommen im Straßenbau in ungebundenen Tragschichten oder auch in bituminös gebundenen Trag- und Deckschichten zum Einsatz. Ein erheblicher Teil muss auch deponiert werden.

Deshalb wurden in der Vergangenheit erhebliche Anstrengungen unternommen, um das Material in einen reaktionsfähigen Zustand zu überführen. Im Vordergrund stand dabei eine mögliche Verglasung der Schlacke [34], [35] um ein hüttensandähnliches Produkt zu erzeugen. Erst in letzter Zeit wurden erfolgreiche Versuche durchgeführt, um die Stahlwerksschlacke so zu modifizieren, dass ein klinkerähnliches Produkt entsteht [36]. Durch einen modifizierten Herstellprozess unter reduzierender Atmosphäre wird zum einen elementares Eisen rückgewonnen, welches dem Stahlherstellungsprozess wieder zugeführt werden kann. Zum anderen entsteht eine mineralische Restphase, die ähnlich zusammengesetzt ist wie Portlandzementklinker. Auf Abbildung 8 ist die Zusammensetzung einer Schlacke vor und nach der Modifizierung dargestellt. Bemerkenswert und für die späteren Eigenschaften der Zemente entscheidend ist der sich bildende hohe Alitgehalt, der in der modifizierten Stahlwerksschlacke zwischen 60 und 70 M.-% liegt.

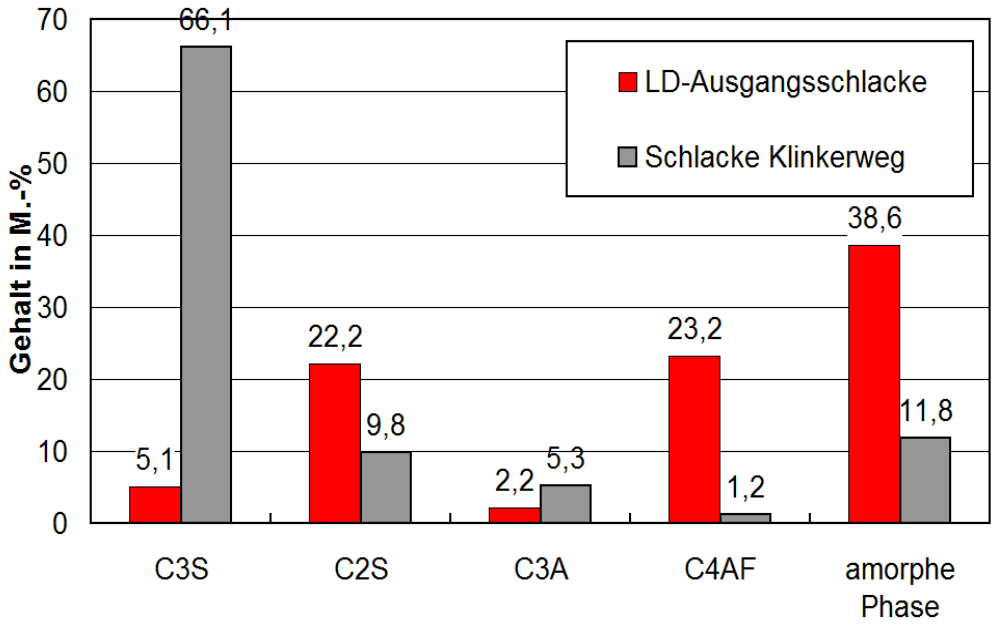


Abb. 8: Phasenbestand einer LD-Schlacke vor und nach der Modifizierung nach [36]

Werden diese modifizierten Stahlwerksschlacken fein aufgemahlen in Kompositzementen mit 30 M.-% als Klinkersubstitut eingesetzt, werden Festigkeitsverläufe erreicht, die denen reiner Portlandzemente entsprechen.

Untersuchungen zu anderen Betoneigenschaften wie Verarbeitbarkeit, Verformung oder Dauerhaftigkeit liegen derzeit noch nicht vor, sind aber geplant.

4. Alternative Bindersysteme

4.1 Weiterentwicklung bereits bekannter Bindersysteme

Neben der Nutzung und Weiterentwicklung von Instrumentarien zur Senkung von CO_2– Emissionen im Rahmen der traditionellen Zementherstellung wird weltweit nach Möglichkeiten gesucht, neue CO_2–arme oder –freie Bindemittelsysteme zu entwickeln. Ein Teil der Aktivitäten richtet sich auf Bindersysteme, die teilweise schon seit sehr langer Zeit bekannt sind, durch die CO_2– und Nachhaltigkeitsdebatte aber wieder im Blickpunkt des Interesses stehen.

Zu dieser Gruppe von Bindern gehören insbesondere

Geopolymere [37],[38],[39]

Sulfathüttenzemente [40], [41], [42]

Belitzemente [43], [44]

Calciumsulfoaluminatzemente

Geopolymere als Kombination eines hochalkalischen Anregers mit einer reaktiven alumosilicatischen Komponente (vorzugsweise Metakaolin) und Sulfathüttenzemente als Gemisch aus gemahlenen Hüttensand, Anhydrit/Gips und geringen Mengen Portlandzement (1 - 2 %) als Anreger sind bereits seit vielen Jahren am Markt eingeführt. Aufgrund ihrer Herstellung und Zusammensetzung sind beide Bindemittel bezüglich ihrer CO_2–Emission als positiv anzusehen. Allerdings zeigen sie - neben einigen Vorteilen (insbesondere erhöhter chemischer Widerstand) - in ihrer derzeitigen Ausprägung auch signifikante Nachteile gegenüber dem traditionellen Portlandzement. Dies betrifft einige Dauerhaftigkeitskriterien aber bei den Geopolymeren auch den Einsatz von stark alkalischen Lösungen. Nachdem im Spritzbetonbereich seit Längerem aus Gesundheits- und Umweltgründen auf den Einsatz alkalihaltiger Beschleuniger verzichtet wird ist es schwer vorstellbar, dass Geopolymersysteme mit flüssigen hochalkalischen Anregern ihren Weg auf die Baustelle finden. Sowohl Sulfathüttenzemente wie auch Geopolymere werden wohl auch zukünftig eher in speziellen Anwendungen und nicht als Massenbaustoffe eingesetzt.

Der klassische Belitzement eignet sich für eine deutliche CO_2 – Einsparung eher wenig. Die CO_2 – Emissionen bei der Bildung der Phase liegen nicht weit von denen des Alits entfernt. Es können zwar etwas niedrigere Brenntemperaturen bei der Herstellung des Klinkers genutzt werden. Allerdings wird im Gegenzug mehr Energie für den

Mahlprozess benötigt, da Belit eine schlechte Mahlbarkeit aufweist. Hinzu kommt, dass die klassischen Belitmodifikationen sehr reaktionsträge sind und noch nach Jahrzehnten im Beton nichtreagierter Belit gefunden werden kann. Im asiatischen Raum scheint der Belitzement dennoch eine zunehmend wichtige Rolle zu spielen. Die Gründe hierfür sind aber wohl weniger im energetischen und umweltpolitischen Bereich zu suchen, sondern eher in der für einige Bauaufgaben hervorragend geeigneten Performance des Belitzementes begründet. So wurde beispielsweise ein HBC (high belite cement) mit einem Belitgehalt von ca. 55 % aufgrund seiner hervorragenden baupraktischen Eigenschaften (Verarbeitbarkeit, Hydratationswärme, chemischer Widerstand, Schwinden etc.) für den Bau des Dreischluchtenstaudamms in China genutzt.

Das größte Potential zur CO_2 – Einsparung innerhalb der Gruppe von Bindern, die auf bereits bekannten Ansätzen beruhen, wird den Calciumsulfoaluminatzementen (CSA-Zemente) zugesprochen. Insbesondere gehen hier große Zementproduzenten davon aus, dass auch im Massensegment Portlandzement durch optimierte CSA-Zemente ersetzt werden kann. Deshalb soll auf diese Zementart etwas ausführlicher eingegangen werden. CSA-Zemente sind bereits seit dem Patent von Alexander Klein aus dem Jahr 1963 bekannt [45]. Der klassische CSA-Zement mit Ye'elimit als Hauptphase wird seit den 1970er-Jahren in China produziert und eingesetzt [46]. Anwendungsfelder sind dabei zumeist spezielle Applikationen, die die besonderen Eigenschaften der CSA-Zemente, wie schnelles Erstarren, hohe Frühfestigkeit und Schwindkompensation ausnutzen. Daneben kamen diese Zemente vereinzelt auch im konstruktiven Bereich zum Einsatz [47], [48]. Aufgrund der hohen Aluminiumgehalte in den klassischen CSA-Zementen (30-40 %) und dem hierfür notwendigen sehr teuren Bauxit als Rohstoffkomponente sind die Zemente aber allein schon von der Kostenseite als Massenzemente ungeeignet. Bezüglich der Senkung der CO_2–Emissionen bieten die CSA-Zemente hingegen ein sehr hohes Potential, da bei der Bildung der Hauptphase Ye'elimit deutlich weniger CO_2 freigesetzt wird, als bei den Klinkerphasen des Portlandzementes (Angaben nach [49]):

Alit	C_3S	= 0,578 g_{CO2}/g_{phase}
Belit	C_2S	= 0,511 g_{CO2}/g_{phase}
Aluminatferrit	$C_2(A,F)$	= 0,362 g_{CO2}/g_{phase}
Calciumsulfoaluminat	$C_4A_3\$$	= 0,216 g_{CO2}/g_{phase}

Daneben kommen aufgrund der niedrigeren Brenntemperaturen (ca. 1250 °C) und der leichteren Mahlbarkeit des CSA-Klinkers weitere CO_2–Einsparungen hinzu. In der Summe werden deshalb verglichen mit einem OPC bei CSA-Zementen je nach Zusammensetzung ca. 20 bis 30 % weniger CO_2 emittiert [50].

Massenwirksam umsetzbar sind diese Einsparpotentiale allerdings, wie bereits erwähnt, vor dem Hintergrund der hohen Kosten für die Ausgangsstoffe derzeit nicht. Deshalb konzentrieren sich neuere Forschungen und Entwicklungen auf sogenannte

Belit Calcium Sulfoaluminat Zemente (BCSA) mit Belit und nicht Ye'elimit als Hauptphase. Um den Aluminiumgehalt im System weiter abzusenken wird meist noch ein Eisenträger hinzugegeben, so dass auch größere Mengen C_4AF entstehen und der Al_2O_3-Gehalt der Zemente auf 14 – 17 % abgesenkt werden kann [51].

Inzwischen ist fast das gesamte Dreistoffsystem CaA3$ - C2S – andere Komponenten mit Patenten belegt (Abbildung 9).

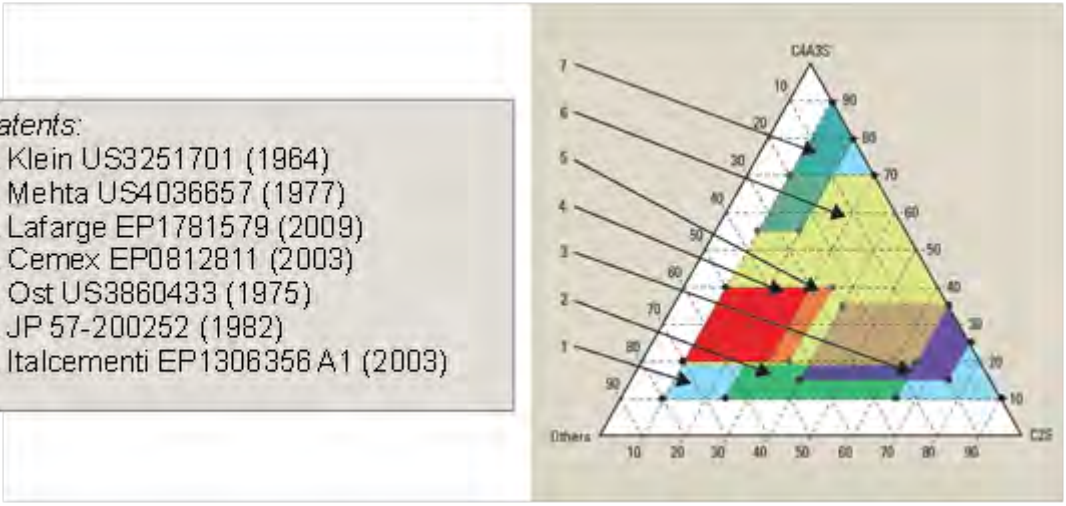


Abb. 9: Patentsituation im System C_4A_3 - C_2S – andere [nach 52]

Eine wesentliche Problematik der belitreichen Systeme ist die Reaktivitätslücke zwischen dem extrem schnell reagierenden Ye'elimit und dem langsam reagierenden Belit. Um dieses Problem zu lösen, wurde in den letzten Jahren eine Reihe von Ideen entwickelt und teilweise bereits umgesetzt.

Einen wichtiger Ansatzpunkt zum Schließen der Reaktivitätslücke stellt die Stabilisierung reaktiverer Hochtemperaturmodifikationen des Belits, wie α-C_2S und α'-C_2S, dar. Zur Stabilisierung im BCSA-System sind insbesondere B_2O_5, aber auch Na_2O und P_2O_5 geeignet [53]. Technisch umgesetzt wurde das Konzept im Rahmen eines großtechnischen Versuchs, bei dem 5500 t BCSA (AETHER™) mit der Zusammensetzung 55 % α'-C_2S, 25 % $C_4A_3$$ und 15 % C_4AF hergestellt wurden [54].

Einen anderen Ansatz bietet die sogenannte Belit-Calciumsulfoaluminat-Ternesit Technologie (BCT), bei dem Ternesit ($C_5S_2$$) neben Belit die Hauptphase darstellt [52], [55]. Ternesit als Sulfatspurrit galt lange Zeit als hydraulisch nicht aktiv. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass Ternesit in Anwesenheit von reaktivem Aluminium hochreaktiv ist. Im System BCSA ist Ternesit deshalb in der Lage, die Reaktionslücke zwischen Ye'elimit und Belit zu schließen.

Maßgeblich für die Anwendung der Zemente im konstruktiven Bereich sind Fragen der Dauerhaftigkeit und der Passivierung der Stahleinlagen im Beton. Hier existieren bislang nur wenige Untersuchungen, die sich teilweise widersprechen. Insbesondere aufgrund des dichten Gefüges zeigen Betone auf der Basis von CSA-Zementen einen guten Sulfat- und Chloridwiderstand [56], [57]. Hingegen wird der Carbonatisierungswiderstand im Vergleich mit OPC-Betonen von nahezu allen Autoren schlechter eingeschätzt, wobei insbesondere die Carbonatisierung des Ettringits für die Verschlechterung verantwortlich gemacht wird [56], [58].

Zum pH-Wert der Porenlösung und zum Schutz der Stahlbewehrung liegen differierende Aussagen vor, wobei bei der Vielzahl möglicher Zementzusammensetzungen natürlich auch die Porenlösungen erheblich variieren können. Ein Teil der Autoren geht von einem pH-Wert oberhalb von 12 aus, was für eine Passivierung der Stahleinlagen ausreichend wäre [59], [60]. Andere Autoren geben deutlich niedrigere pH-Werte für die Porenlösung eines CSA-Zementes an [61].

Insgesamt muss festgestellt werden, dass systematische Untersuchungen zu den verschiedenen Dauerhaftigkeitskriterien und zu den Porenlösungen in Abhängigkeit der konkreten Zusammensetzung der Calciumsulfoaluminatzemente, gerade für die vielversprechenden belitreichen CSA-Zemente, bislang fehlen.

4.2 Neue Bindersysteme

Die öffentliche Diskussion und der politische Druck, die aus er CO_2–Debatte resultieren, sind hauptverantwortlich für immer neue mehr oder weniger seriöse Ansätze für CO_2 – arme oder CO_2 – freie Binder. So existiert eine ganze Reihe von völlig neuartigen Ideen, auf die im Rahmen dieses Beitrags nicht detailliert eingegangen werden kann. Die wichtigsten Innovationen, oder vielleicht auch diejenigen mit der größten öffentlichen Wahrnehmung sind folgende:

- Magnesiumsilicat-Binder mit $Mg(OH)_2$/ M-S-H-Phasen als festigkeitsbildende Phasen (Novacem) [62], [63]
- Carbonat-Binder mit amorphen und metastabilen $CaCO_3$-Modifikationen als festigkeitsbildende Phasen (Calera) [64], [65]
- Carbosilicat-Binder mit einer Mischung aus nicht näher spezifizierten Carbonaten und Silicaten als festigkeitsbildende Phasen (Solidia) [66]

All diesen Ansätzen ist gemein, dass sich Erhärtungsprodukte bilden, die sich grundlegend von denen in üblichen Zementen unterscheiden. Falls wirklich einmal eine großtechnische Anwendung im Beton erfolgen sollte, wird es bis dahin ein langer Weg sein. Dabei spielen nicht nur die völlig fehlenden Erfahrungen mit solchen Systemen eine Rolle, sondern insbesondere auch die Tatsache, dass aufgrund der stofflichen

Ferne keinerlei Analogieschlüsse bezüglich der zu erwartenden Eigenschaften (insbesondere der Langzeiteigenschaften) zu bekannten Zementsystemen möglich sind.

Deutlich vielversprechender sind deshalb neuartige Technologien, die über den Zwischenschritt eines nicht reaktiven Calciumhydrosilicates (z.B. α-C_2SH) reaktive Binder hervorbringen, die mit Wasser die bereits bekannten C-S.H-Phasen als Träger der Festigkeit ausbilden.

Einen wesentlichen Vertreter dieser Gruppe stellt Celitement dar [67], [68], [69]. Das Bindemittel wird in einem zweistufigen Prozess hergestellt. Zunächst werden die silicium- und kalkhaltigen Komponenten der Rohmischung homogenisiert und dann im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 150 °C bis 210 °C und Drücken um 5 bar zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen Calciumhydrosilicate (bevorzugt α-C_2SH). Die Calciumhydrosilicate sind zunächst aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen hydraulisch nicht aktiv. Um dieses Zwischenprodukt in ein hydraulisches Bindemittel zu überführen erfolgt als zweiter Produktionsschritt eine Reaktionsmahlung, bei der unter Zusatz von Quarzsand oder einer anderen SiO_2–haltigen Komponente die Wasserstoffbrückenbindungen des Zwischenproduktes zerstört werden. Das neu entstehende hydraulisch aktive Bindemittel lagert sich stark ungeordnet unter Teilkondensation an den silicatischen Oberflächen des zugemahlenen Silicatrohstoffes an und hydratisiert dort nach Wasserzugabe (Abb. 10).

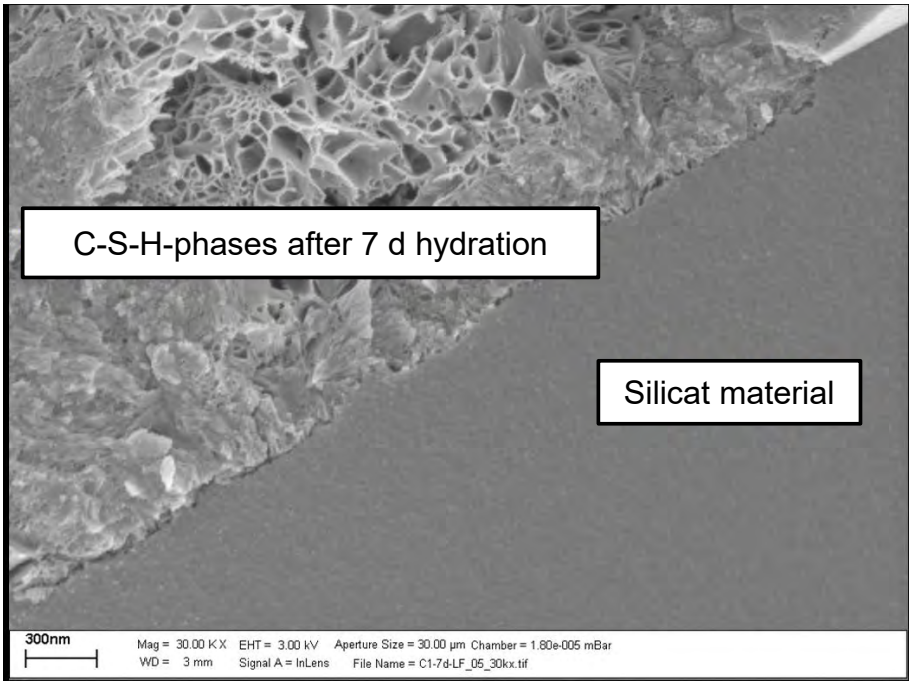


Abb. 10: Mikrostruktur eines hydratisierten Celitements [68]

Ausgangspunkt für den Verfestigungsprozess bilden beim Celitement amorphe, reaktionsfähige Calciumhydrosilicate, welche unter Wasserzusatz zu den auch in OPC-Systemen bekannten C-S-H-Phasen hydratisieren (allerdings mit niedrigeren C/S-Verhältnissen). Bei der Herstellung entsprechender Bindemittel soll die CO_2–Emission gegenüber OPC um bis zu 50 % reduziert werden. Die Entwicklung befindet sich allerdings bislang im Stadium einer kleintechnischen Versuchsanlage. Eine industrielle Herstellung erfolgte bislang nicht. Auch sind bisher kaum Leistungsparameter des neuen Bindemittels verfügbar. Dies bezieht sich insbesondere auch auf Dauerhaftigkeitskenngrößen. So macht das komplette Fehlen von Calciumhydroxid als Hydratationsprodukt die Untersuchung des Korrosionsschutzes der eingebetteten Stahlbewehrung dringend erforderlich. Unter Umständen kann das Fehlen des stofflichen Puffers gegenüber einer carbonatisierungsbedingten Absenkung des pH-Wertes durch das in der Literatur beschriebene sehr dichte Gefüge kompensiert werden.

Ein weiteres Bindemittel auf der Basis von α-C_2SH wird in [70] vorgestellt. Es handelt sich dabei um einen sogenannten „Low Temperatur Belite Binder (LTBB)“. Auch hierbei kommt ein zweistufiger Produktionsprozess zum Einsatz, bei dem zunächst α-C_2SH als nicht reaktives Zwischenprodukt entsteht. Im Gegensatz zum Celitement-Ansatz wird nachfolgend das Zwischenprodukt allerdings nicht in eine Reaktionsmahlung überführt, sondern einer Calcinierung bei Temperaturen < 500 °C unterzogen. Als Kern des neuen Bindemittels entstehen hochreaktive Belitpolymorphe (x-C_2S) und amorphes C_2S. Als Ergebnis der Hydratation entstehen die aus der OPC-Reaktion bekannten C-S-H-Phasen mit einem mittleren C/S-Verhältnis von 1,7. Daneben bilden sich im Gegensatz zum Celitement auch signifikante Mengen an Calciumhydroxid mit sehr kleiner Partikelgröße (im Mittel 5 µm). Somit ist der Schutz der metallischen Bewehrungseinlagen bei diesem Binder keine offene Fragestellung. Bemerkenswert ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Binders. Beide Phasen, x-C_2S und amorphes C_2S, zeigen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als C_3S und zeigen bereits nach weniger als einem Tag einem Hydratationsgrad von annähernd 90 % (siehe Abb. 11).

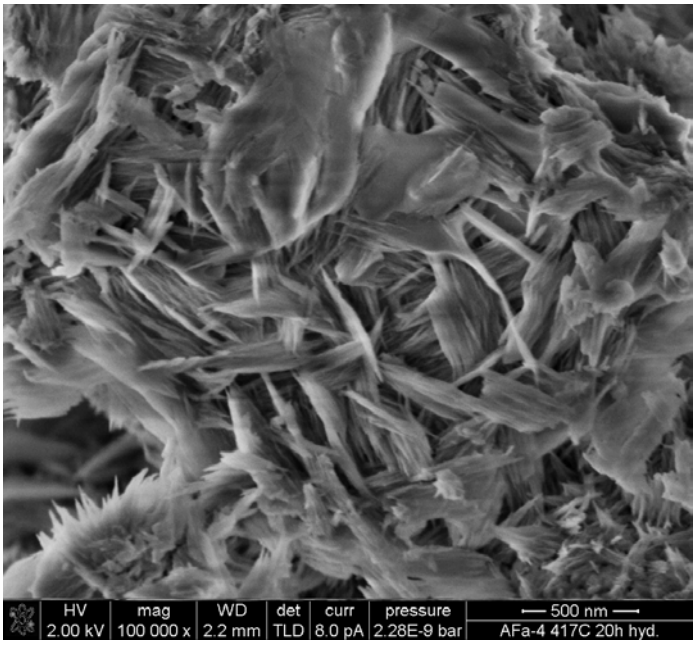


Abb. 11: C-S-H-Nadeln eines LTBB nach 20 h Hydratation

Anders als bei in OPCs vorhandenen Belitpolymorphen, bei dem nichtreagierter Belit noch nach Jahrzehnten im Beton nachweisbar ist, kann sich der hier vorhandene Belit vollständig in entsprechende C-S-H-Phasen umsetzen. Im Vergleich zum Alit werden dabei deutlich mehr festigkeitsbildende C-S-H-Phasen und weniger Calciumhydroxid gebildet, so dass zum Erreichen bestimmter Zielfestigkeiten weniger Bindemittel im Beton eingesetzt werden kann. Auch diese Bindemittelentwicklung befindet sich derzeit im Stadium einer kleintechnischen Herstellung. Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit liegen derzeit noch nicht vor.

Die beiden diskutierten Ansätze auf Basis von α-C_2SH (Celitement, LTBB) zeichnen sich dadurch aus, dass bei der Hydratation ähnliche Hydratphasen entstehen, wie sie sich auch beim OPC bzw. bei Kompositzementen bilden. Dies wird die Markteinführung entsprechender Binder erheblich vereinfachen.

5. Zusammenfassung

Zemente werden heute, anders als in der Vergangenheit, nicht mehr nur nach ihrer technischen Leistungsfähigkeit und ihrer Wirtschaftlichkeit beurteilt, sondern auch nach ökologischen Gesichtspunkten. Die Minderung der CO_2– Emissionen und die Schonung natürlicher Rohstoffressourcen sind inzwischen zentrale Aufgabenstellungen für die Zementherstellung.

Ein wesentliches Instrumentarium um die CO_2– Emissionen bei der Zementherstellung zu senken, stellt die Substitution des gebrannten Portlandzementklinkers durch Kompositmaterialien im Zement dar. Grundlage heutiger Kompositzemente bilden

Hüttensande, Flugaschen und Kalksteinmehl. Da bei steigenden Zementmengen die derzeit verfügbare Menge an reaktiven Kompositmaterialien für eine signifikante Absenkung des Portlandzementklinkers im Zement zukünftig nicht mehr ausreichen wird, werden alternative Kompositmaterialien intensiv erforscht. Besonders vielversprechend erscheinen hier calcinierte Tone und Stahlwerksschlacken.

Darüber hinaus wird auch an komplett neuen CO_2–armen oder CO_2–freien Bindersystemen gearbeitet. Große Potentiale bieten hier modifizierte Calciumsulfoaluminatzemente und Binder auf der Basis von α-C_2SH (Celitement, LTBB).

6. Literatur

[1] International Energy Agency (on-line): Cement roadmap targets (2009). http://www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap_targets_viewing.pdf.

[2] L. Bjerge: Norcem CO_2 Capture Project. Greenhouse News, September 2013, Issue 111, IEAGHG

[3] Taiwan Today, 11 June 2013: Taiwan inaugurates advanced carbon capture plant.

[4] Fleiger, K.; Hoenig, V.; Wolter, A.: Oxyfuel: prospects and limits. International Cement Review, (8) 2014, pp. 71 – 74.

[5] International Energy Agency, World Business Council for Sustainable Development: Technology Roadmap – Low-carbon technology for the Indian Cement Industry, 2012, www.iea.org

[6] R. Pomberger, R. Sarc, Use of Solid Recovered Fuels in the Cement Industry, Waste Managment, 4 (2014), pp. 471-488.

[7] H. Moeller, Control of product quality during the use of secondary materials, in: VDZ congress 2009: Process Technology of Cement Manufacturing, Verlag Bau+Technik GmbH Düsseldorf, Düsseldorf (Germany), 2009.

[8] S. Puntke, Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften. Dissertation, TU Clausthal-Zellerfeld, 2005.

[9] T. Staněk, P. Sulovský, The influence of phosphorous pentoxide on the phase composition and formation of Portland clinker. Materials Characterization, 60 (2009), pp. 749-755.

[10] S. Jiang, B.-G. Kim, P.-C. Aïtcin, Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility. Cement and Concrete Research, 29 (1999), pp. 71-78.

[11] Schürmann, H.: Alternative fuels in the cement manufacturing process. ZKG, (6) 2014, pp. 56–63.

[12] ECRA, IEAGHG: Deployment of CCS in the Cement Industry, Technical report, 2013

[13] World Business Council for Sustainable Development – Cement Sustainability Initiative (CSI) - Get the Numbers Right (GNR) – (http://www.wbcsdcement.org/index.php/key-issues/climate-protection/gnr-database) December 2014

[14] VDZ-Tätigkeitsbericht 2003 – 2005, VDZ (Hrsg.), Düsseldorf 2015.

[15] BDZ-Statistiken 2001 – 2013.

[16] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II/M-Zementen. 15. Ibausil, Weimar (BRD) 2003, Tangungsband 2, S. 1415 – 1422.

[17] Ludwig, H.-M.: Eigenschaften von Beton mit Portlandhüttenzementen. 14. Ibausil, Weimar (BRD) 2000, Tagungsband 1, S. 1141 – 1150.

[18] Ludwig, H.-M.: Zukünftige Zement und ihre Eigenschaften. Beton 5 (2012), S. 158 – 165.

[19] H.-M. Ludwig, Future cements and their properties, Cement International, 10 (2012) , pp. 80-89.

[20] Ludwig, H.-M., Dressel, D., Peters, S.: State of-the-art acceleration technologies for precast. Concrete Plant and Precast Technology, (2) 2011, pp. 24 – 25

[21] Ludwig, H.-M: Production and properties of composite cements. 6 th International Concress on Process Technology of Cement Manufacturing, Düsseldorf (BRD) 2009, Proceedings, pp. 89 – 95.

[22] Ludwig, H.-M.; Stark, J.: Frost-Tausalz-Widerstand von HOZ-Betonen. Beton 11 (1997), S. 646 – 656.

[23] Heinz, D.; Schmidt, K.; Urbonas, L.: Vermeidung von schädigender AKR durch Steinkohlenflugasche. Beton- und Stahlbetonbau, 8 (2007), S. 511-520.

[24] Schmidt, K.: Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 581, Berlin 2010.

[25] Persönliche Information Prof. Albrecht Wolter, TU Clausthal

[26] Sabir, B.B.; Wild, S.; Bai, J.: Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A Review. Cement and Concrete Composites 23 (2001), pp. 441-454.

[27] A. Trümer, H.-M. Ludwig, K. Rohloff, Investigations into the application of calcined clay as composite material in cement, ZKG, 9 (2014), pp. 52 -57.

[28] Fernandez, R.; Martirena, F.; Scrivener, K.L.: The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Research 41 (2011), pp. 113 – 122.

[29] Changling, H.; Makovicky, E.; Osbæk, B.: Pozzolanic reactions of six clay minerals: activation, reactivity, assessment and technological effects. Cement and Concrete Research 25 (1995), pp. 1691 – 1702.

[30] Li, Ch.; Ideker, J.H.; Drimalas, Th.: The efficacy of calcined clays on mitigating ASR in mortar and its influence on microstructure. 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. Lausanne 2015, Proceedings, pp. 211 – 217.

[31] Trümer, A.; Ludwig, H.-M.: Sulphate and ASR resistance of concrete made with calcined clay blended cements. 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. Lausanne 2015, Proceedings, pp. 3 – 9.

[32] Antoni, M.; Rossen, J.; Martirena, F.; Scrivener, K.: Cement substitution by combination of metakaolin and limestone. Cement and Concrete Research 42 (2012), pp. 1579 – 1589.

[33] Vance, K.; Aguayo, M.; Oey, T.; Sant, G.; Neithalath, N.: Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. Cement and Concrete Composite 39 (2013), pp. 93 – 103.

[34] Murphy, J.N.; Meadowcroft, T.R.; Barr, P.V.: Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. Canadian Metallurgical Quarterly 36 (1997), pp. 315 – 331.

[35] Patent EP 1370501 (B1): Verfahren zur oxidierenden Behandlung von Stahlwerksschlacken zur Herstellung von Zementmaterialien. Lafarge [FR], Veröffentlichungstag: 06.12.2006.

[36] H. Wulfert, M. Keyssner, H.-M. Ludwig, B. Adamczyk, Metal recovery and convension of steel slag into highly reactive cement components, ZKG, 9 (2013), pp. 34-40.

[37] Davidovits, J.: Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis 27 (1991), pp. 1633-1656.

[38] Palomo, A.; Grutzeck, M.W.; Blanco-Varela, M.T.: Alkali-activated fly ashe. A cement for the future. Cement and Concrete Research 29 (1999), pp. 1323-1329.

[39] Shi, C.; Jimenez, A.F.; Palomo, A.: New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research 41 (2011), pp. 750 – 763.

[40] Stürmer, S.: Die Renaissance des Sulfathüttenzementes in der Bauwerkssanierung. 14. Ibausil, Weimar 2000, Band 1, S. 373 -374.

[41] Novak, D.; Novak, R.: Practical experience with a new type of supersulphated cement. Cement International 6 (2004), pp. 116 – 125.

[42] Matschei, T.; Bellmann, F,; Stark, J.: Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. Advances in Cement Research 17 (2005), pp. 167 – 178.

[43] Mielke, I., Müller, A. and Stark, J.: Active belite cement. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), New Delhi (1992), Vol. V, pp. 399-405.

[44] Kacimi, L. et al.: Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. Cement and Concrete Research 39 (2009), pp. 559-565.

[45] A. Klein, Calciumaluminosulfate and expansive cements containing same. Patent US 3155526 (1964).

[46] Y. Wang, M. Su, The third cement series in China, World Cement, 25 (1994), pp. 6-10.

[47] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, Advances in Cement Research, 11 (1999), pp. 15-20.

[48] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions, Cement and Concrete Research, 31 (2001) pp. 1881-1886.

[49] Gartner, E.: Industrially interesting approaches to "low-CO_2" cements. Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp.1489 – 1498.

[50] E. Gartner, Are There Any Practical Alternatives to the Manufacture of Portland Cement Clinker?, Journal of The Chinese Ceramic Society, 40 (2012), pp. 61-68.

[51] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, 18 - Sulfoaluminate cement, in: F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, V.M. John (Eds.) Eco-Efficient Concrete, Woodhead Publishing, 2013, pp. 488-522.

[52] W. Dienemann, D. Schmitt, F. Bullerjahn, B.M. Haha, Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT)-a new low-carbon clinker technology, Cement International, 4 (2013), pp. 100 - 109.

[53] E. Gartner, G. Li, High-belite sulfoaluminate clinker: fabrication process and binder preparation, in: W.P. Application (Ed.), 2006.

[54] G. Walenta, C. Comparet, New cements and innovative binder technologies BCSAF cements – recent developments, ECRA-Seminar Barcelona, Presentation: http://www.aether-cement.eu/press-room/publications/aether-cement-ecra-barcelona-presentation-2011-05-05.html (2011).

[55] F. Bullerjahn, D. Schmitt, M. Ben Haha, Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker, Cement and Concrete Research, 59 (2014), pp. 87-95.

[56] K. Quillin, Performance of belite–sulfoaluminate cements, Cement and Concrete Research, 31 (2001), pp. 1341-1349.

[57] M. García-Maté, I. Santacruz, Á.G. De la Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes, Cement and Concrete Composites, 34 (2012), pp. 684-691.

[58] L. Zhang, F.P. Glasser, Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from service, Cement and Concrete Research, 35 (2005), pp. 2252-2260.

[59] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling, Cement and Concrete Research, 40 (2010), pp. 1239-1247.

[60] M. Andac, F.P. Glasser, Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement, Advances in Cement Research, 11 (1999), pp. 23-26.

[61] D. Kalogridis, G.C. Kostogloudis, C. Ftikos, C. Malami, A quantitative study of the influence of non-expansive sulfoaluminate cement on the corrosion of steel reinforcement, Cement and Concrete Research, 30 (2000), pp. 1731-1740.

[62] Patent WO 2006018569 (A3): Hydraulic cement compositions based on precipitated carbonate from exhaust gases. CALERA CORP [US], Veröffentlichungstag: 24.05.2007.

[63] Carter, T.; Devenney, M.: CO2 embodied carbonate cement materials. ECRA Conference – New cement and innovative binder technologies, Barcelona (2011), Proceedings.

[64] Patent WO 2009156740 (A1): Novacem. Binder Composition. Novacem Limited [GB], Priority date: 30.12.2009.

[65] Achternbosch, M.; Kupsch, Ch.; Nieke, E.; Sardemann, G.: Are new magnesia-based cements the future. Part 2: Novacem – an assessment of new developments. ZKG, 3 (2012), pp. 64 – 72.

[66] Solidia Technologies®. http://solidiatech.com/

[67] P. Stemmermann, U. Schwelke, K. Garbev, G. Beuchle, H. Möller, Celitement - a sustainable prospect for the cement industry, Cement International, 8 (2010), pp. 52 - 66.

[68] P. Stemmermann, G. Beuchle, K. Garbev, U. Schwelke, Celitement – principals, making and properties, in: F.-I.f.B.M. Science (Ed.) 18th International Conference on Building Materials (ibausil), Weimar (Germany), 2012, pp. 141-148.

[69] K. Garbev, G. Beuchle, U. Schwelke, P. Stemmermann, Understanding of the Hydration Behavior and the Resulting Development of the Microstructure of Celitement, in: F.-I.f.B.M. Science (Ed.) 18th International Conference on Building Materials (ibausil), Weimar (Germany), 2012, pp. 322-329.

[70] Link, T., Bellmann, F.; Ludwig, H.-M. ; Ben Haha, M.: Reactivity and phase composition of Ca2SiO4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, 67 (2015), pp 131-137.

Plank, J.

Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future?

1. Introduction

Chemical admixtures constitute indispensable ingredients for the production of modern advanced concrete [1, 2]. In developed countries, at least 80 % of the concrete produced contains one or several admixtures. They include plasticizers, superplasticizers, retarders, accelerators, stabilizers, defoamers, foamers, shrinkage reducers, to name the most important classes. With their help it is possible to optimize the properties of fresh and hardened concrete in such way as to adapt it better to local climate and processing conditions and to enhance its mechanical properties and durability. Furthermore, highly sophisticated products such as ultra-high strength concrete (UHPC) or self-compacting concrete (SCC) became possible only with the invention of specific high performance admixtures [3, 4].

In this article, an overview of current admixture technology and the state-of-art is provided. The main technologies will be described and gaps existing in each field will be identified. Finally, an outlook on potential developments in the future will be provided.

2. Polycarboxylate (PCE) Superplasticizers

2.1. Current PCE technology

PCE-based admixtures have taken an unprecedented rise since their invention in 1981 [5]. It is estimated that in 2014, the global volume of PCE produced well exceeded 3 mio tons, based on 30 % liquid concentration. Meanwhile, the term “PCE” includes a huge variety of chemically often substantially different polymers, with significantly different performance characteristics. In the following, the main classes of PCE products on the market are described and their general chemical composition is shown in **Fig. 1**.

MPEG-type PCEs: They constitute the first type of PCE which was invented in Japan [6]. MPEG PCEs can be synthesized either via aqueous free radical copolymerization of methacrylic acid with an ω-methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate ester macromonomer (this route is predominantly used by the industry) [7] or by esterification (“grafting”) of short chain poly(meth)acrylic acid with ω-methoxy poly(ethylene glycol) [8]. Note that both synthesis routes can lead to substantially different products, even when exactly the same molar ratios of monomers are used. Via esterification, a PCE polymer exhibiting a regular (statistical) repartition of side chains is achieved while from the copolymerization process, gradient polymers exhibiting a decreasing side chain density within the molecule are formed as a result of the higher reactivity of the ester macromonomer versus methacrylic acid [9]. Performance tests have revealed that in many cases, gradient polymers perform better, because their blocks of polymethacrylic acid allow higher adsorption on cement. One major disadvantage of MPEG-PCEs is their limited stability (especially when acrylate instead of methacrylate ester

macromonomers are used) which derives from hydrolysis of the ester linkage between the main and the side chain. Furthermore, the diol or diester content present in the raw materials must be kept below 1 % to avoid undesirable crosslinking [10].

APEG-type PCEs: This kind is prepared via free radical copolymerization from α-allyl-ω-methoxy or ω-hydroxy poly(ethylene glycol) ether and maleic anhydride or acrylic acid as key monomers, either in bulk or in aqueous solution [11]. APEG-PCEs always possess a strictly alternating monomer sequence (ABAB), because the allyl ether macromonomer does not homopolymerize as a consequence of mesomeric stabilization of the allyl radical. This stabilization makes allyl ethers to react rather slowly and can lead to low conversion of the monomers. Polymerization in bulk works well for side chain lengths of up to 34 EO units while polymerization in water typically yields copolymers possessing very short trunk chains ("star polymers") made of ~ 10 repeating units only which however were found to exhibit superior dispersing performance. The disadvantages of aqueous copolymerization are longer reaction times, lower conversion and lower concentration of the finished PCE solution.
At first, APEG-PCEs suffered from a reputation of causing delayed plastification (i.e. the slump of concrete first increased over ~ 30 min to reach a maximum, and then dropped). Meanwhile, this problem has been solved, for example by incorporation of specific comonomers as spacer molecules such as styrene or allyl maleate which can modulate the conformational flexibility of the trunk chain [12]. This method provides PCE molecules with pronounced stiffness which can adsorb faster and thus avoid the effect of delayed plastification.

VPEG-type PCEs: Such PCEs are obtained by aqueous free radical copolymerization of e.g. 4-hydroxy butyl poly(ethylene glycol) vinyl ether and maleic anhydride or acrylic acid [13]. Their polymerization must be conducted at temperatures < 30 °C to avoid vinyl ether monomer degradation. As a result, a specific low temperature initiator such as Vazo 50® (2,2'-Azobis (2-methyl propionamidine) dihydrochloride) is required. The advantage of vinyl over allyl ether technology is the much higher reactivity of vinyl ethers.

HPEG-type PCEs: Here, α-methallyl-ω-methoxy or ω-hydroxy poly(ethylene glycol) are used as macromonomers in copolymerization with e.g. acrylic acid [14]. This kind of PCE which is easy to polymerize emerged a few years ago, especially in China. There, even a process has been developed where copolymerization is performed at room temperature and is applied in many factories [15]. Most HPEG-PCEs can outperform the MPEG- or APEG-PCEs with respect to their dispersing ability.

IPEG-type PCEs: This type of PCE (sometimes also referred to as TPEG-PCE) is synthesized from isoprenyl oxy poly(ethylene glycol) ether as macromonomer by copolymerization with e.g. acrylic acid [16]. In recent years, this PCE has become more popular, especially in Japan and China, because of its excellent performance which often exceeds that of any other type of PCE, and its simple preparation utilizing free radical copolymerization. A disadvantage of IPEG-PCEs is their potential to decompose into isoprene, water and glycol [17]. To prevent this undesired process, the IPEG macromonomer and the IPEG-PCE should not be handled in bulk, but always kept in aqueous solution.

XPEG-type PCEs: It has been established before that the ability of an individual PCE molecule to cover as much surface area on cement as possible directly correlates to its

dosage [18]. Hence, polymers which stretch out further on the surface are believed to present more effective PCEs. Following this concept, slightly crosslinked PCE molecules utilizing diesters (e.g. synthesized from PEG and methacrylic acid or maleic anhydride) were shown to provide enhanced dispersion [19]. Moreover, hyperbranched and dendrimeric PCE polymers which present an interesting new approach were suggested using polycarboxylated polyglycerols [20].

PAAM-type PCEs: These zwitterionic PCEs possess mixed side chains composed of polyamidoamine (PAAM) and PEO segments. This structural feature distinguishes them fundamentally from all other PCEs which exclusively contain PEO/PPO side chains. The PAAM-type PCE is said to fluidify cement at w/c ratios as low as 0.12 [21]. Its disadvantage is the high cost of the PAAM side chain.

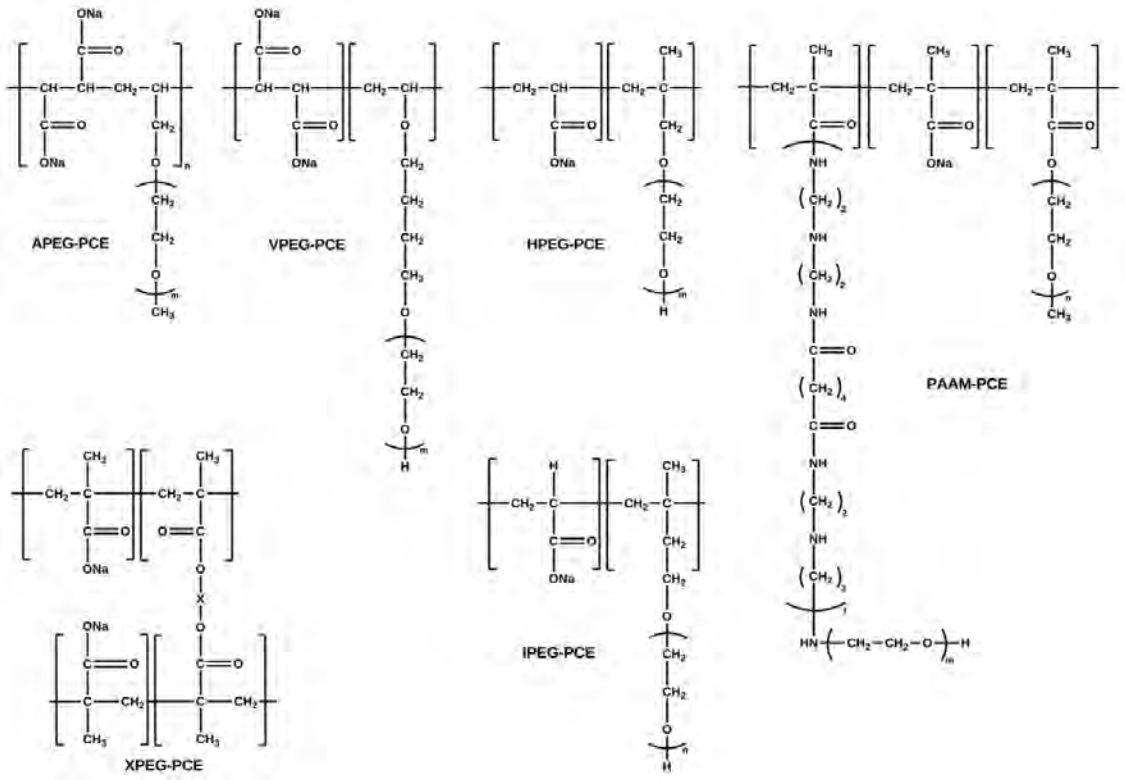


Fig. 1: Chemical structures of the different classes of PCE products currently produced by the industry

2.2. New PCE products

Industrial and academic researchers continue to develop and introduce new and improved polymers, inspite of the great diversity of already existing PCE products. Those include:

Organo-silane modified PCEs: They can be prepared by incorporating either 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (MAPTMS) or N-maleic γ-amidopropyl triethoxy silane (MAPS) as a new comonomer into a conventional MPEG-type PCE (**Figure 2**) [22, 23]. The consideration behind this concept was to achieve a chemical bond

between C-S-H and the superplasticizer, made possible through condensation of silanol (-Si-OH) groups present in both compounds. If formed, such a bond would anchor the PCE molecule irreversibly on the surface of hydrating cement and prevent its desorption e.g. by sulfate ions or anionic retarders as a result of competitive adsorption.

Phosphated PCEs: Superplasticizers generally achieve their dispersing power through adsorption on the surface of cement, especially on ettringite [24]. Such adsorption is facilitated through anionic anchoring groups which typically include carboxylate or dicarboxylate groups. Some years ago it has been shown that phosphonate presents a more powerful anchoring group than carboxylate [25]. Very recently, novel superplasticizers have been presented which incorporate phosphate as an anchoring group [26, 27]. Phosphatation can be accomplished by esterification of e.g. hydroxyethyl methacrylate with phosphoric acid, leading to the PCE copolymer shown in **Figure 2**. The phosphated PCEs are said to adsorb on cement almost instantaneously which presents a major advantage in specific concrete and dry-mix mortar applications. Furthermore, they appear to be more sulfate-tolerant, compared to conventional PCE superplasticizers, and often require lower dosages.

PCEs from macroradicals: Current PCE technology relies on the availability of macromonomers for the copolymerization process or of specific short-chain poly (meth)acrylic acid as backbone for the grafting (esterification) reaction. This limitation can be overcome by a new preparation method involving macroradicals which presents a much simplified synthesis method compared to convential PCE preparation.
In a typical example, common ω-methoxy poly(ethylene glycol) is reacted with maleic anhydride in the presence of benzoyl peroxide (BPO) as initiator whereby an MPEG macroradical is formed which then can polymerize with maleic anhydride to form a PCE structure [28]. In this polymer, MPEG provides the backbone as well as the side chain while maleic anhydride delivers the carboxylate anchoring group and the linkage to the side chain (**Figure 2**).

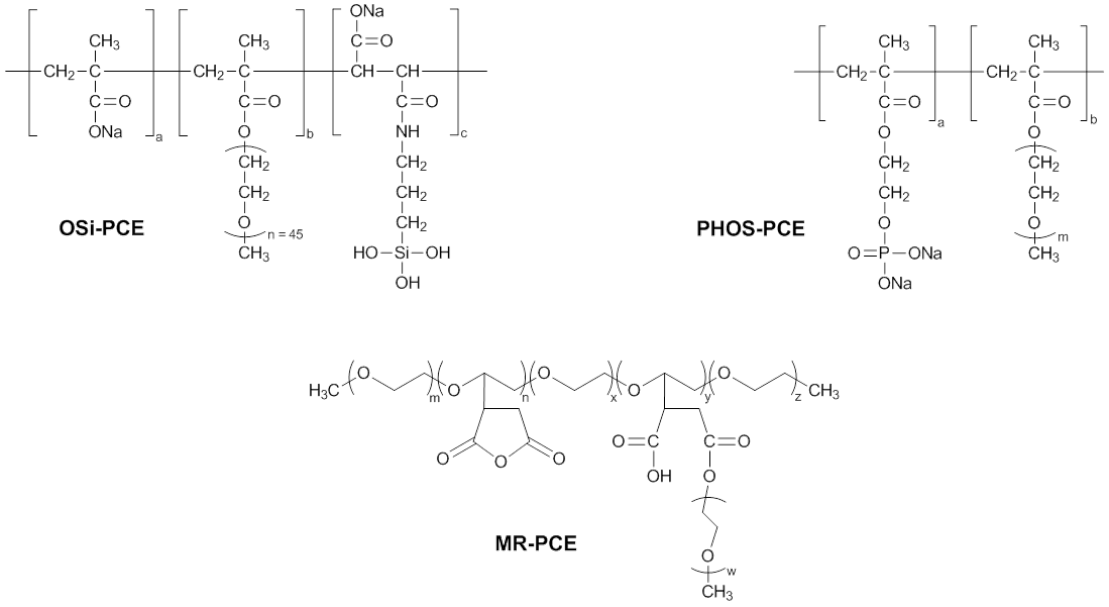


Fig. 2: Examples of organo-silane modified (OSi-PCEs), phosphate- (PHOS-PCEs) and macroradical-based MR-PCEs

Brown coal-based superplasticizers: Recently it has been presented that even alkaline extracts from ordinary brown coal (so-called “caustic lignite”) can be used to synthesize effective concrete superplasticizers [29, 30]. There, e.g. (meth)acrylic acid or a combination of (meth)acrylic acid and 2-acrylamido-2-*tert*-butyl sulfonic acid (ATBS) are grafted onto a lignite backbone yielding a comb polymer whereby the homo- or copolymerized monomers constitute the side chain while lignite presents the backbone (**Figure 3**). These superplasticizers are simple to produce from inexpensive and abundant raw materials, and can match the performance of polycondensate-based superplasticizers such as BNS or MFS, but not that of PCE polymers.

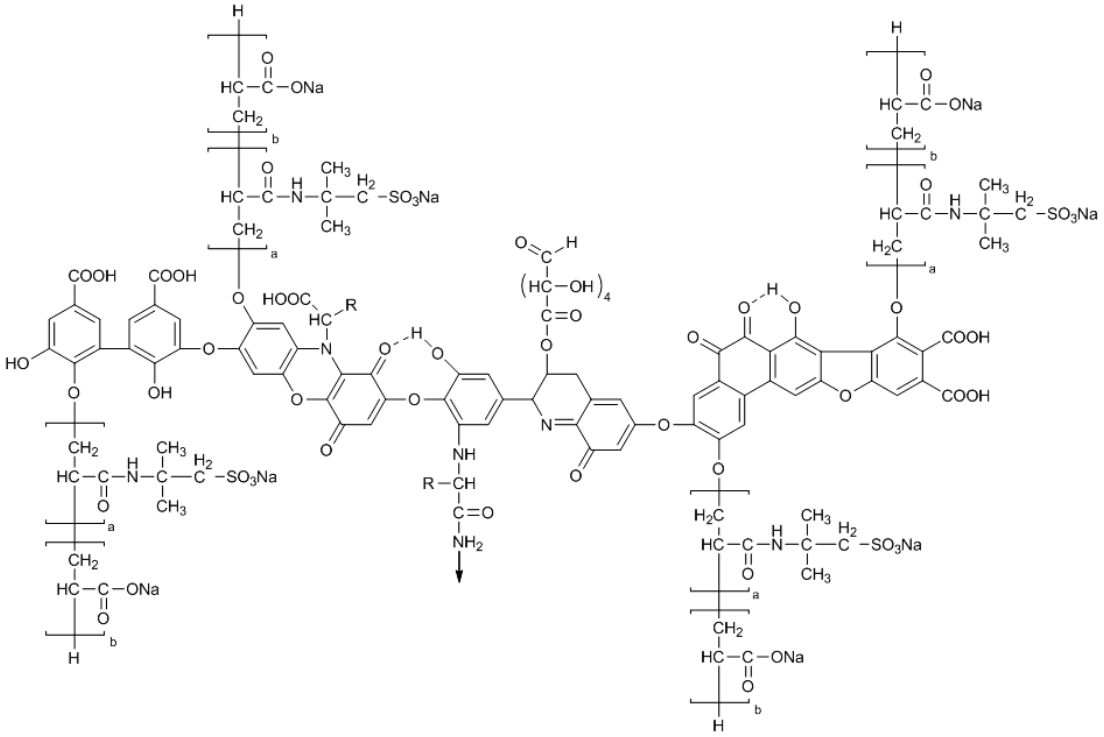


Fig. 3: Chemical structure of a lignite-based superplasticizer holding side chains of acrylic acid-ATBS

2.3. Tayloring PCEs to Specific Applications

Recently, substantial progress has been made in the optimization of current PCE products for difficult applications. Those include concretes of particularly low w/c ratios (< 0.30) and the compatibility of PCEs with specific cements which seemed to be hard to fluidify.

Stickiness of concrete at low w/c ratio: The problem of stickiness and slow flow of concrete prepared at low w/c ratio is well-known and was solved as follows: It was found that the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value of a PCE molecule determines whether the concrete admixed with this polymer exhibits slow or fast flow [31]. According to this study, PCE molecules should be as hydrophilic as possible and their HLB value should be > 18.5. These PCEs (preferably of IPEG- and APEG-type) produce cement pastes with particularly low plastic viscosity and exhibit fast flow without any stickiness. Such rheologically optimized concrete is easier to pump, spread

and compact and presents a huge step forward in improving the workability of concretes of low w/c ratios.

Cement compatibility of PCEs: Applicators of PCEs are familiar with the fact that some cements seem to be “incompatible” with PCEs, i.e. even at high dosages of 1% of PCE no reasonable fluidity of the concrete is achieved. Analysis of this problem led to the conclusion that most PCEs act as morphological catalyst for ettringite, meaning that they can modulate its crystal growth in such way that significantly smaller, nano-sized crystals are formed in the presence of PCEs [32]. For example, it was observed that especially MPEG-PCEs reduce the length of early ettringite crystals to ~ 600 – 900 nm, versus ~ 2 µm for the ettringite grown in the absence of PCE [33]. The smaller crystals however provide a much higher surface area which needs to be occupied by adsorbed PCE molecules to achieve high fluidity. Consequently, in such case a much increased PCE dosage of 2 % and even higher is required which makes applicators to think that an incompatibility between those cements and PCEs exists. The study also suggests that such “incompatibility” can only occur for cements which contain > 5 % C_3A and thus produce an enormous amount of ettringite [34]. It can be avoided by admixing PCE polymers which do not impact much on the crystal growth of ettringite such as e.g. APEG-PCEs. The main lesson learnt from this investigation is that a better knowledge of the factors impacting the crystal growth of early ettringite will greatly improve our understanding of cement – admixture interaction. For this reason, recently ettringite crystallization has been studied under zero gravity conditions on parabolic flights. There, because of the absence of convection, generally smaller, but a larger number of crystals which exhibit fewer defects are formed [35, 36].

3. Early Strength Enhancing Admixtures

A very recent invention includes the application of C-S-H-PCE nanocomposites as seed crystals for the hydration of the silicate phases C_3S and C_2S [37, 38]. The nanocomposites can be prepared by combining aqueous solutions of e.g. sodium silicate and calcium formate with a PCE solution. The resulting instantaneous precipitate contains nanofoils of C-S-H with surface adsorbed and possibly intercalated PCE (**Figure 4**).

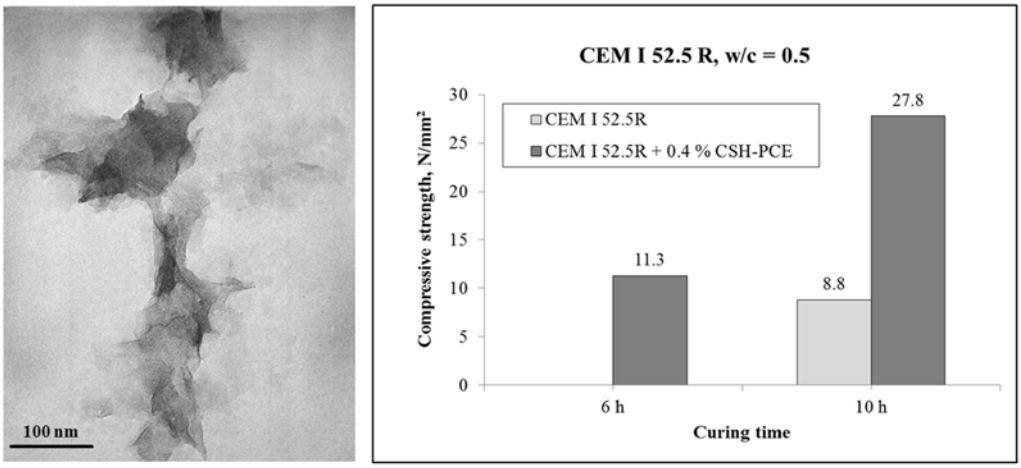
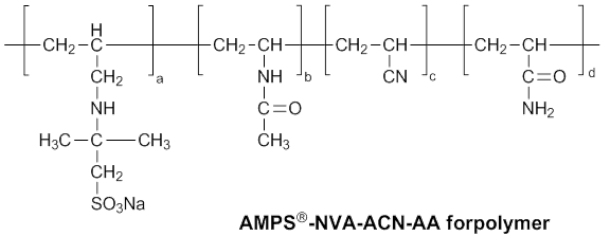


Fig. 4: TEM image of C-S-H-PCE nanocomposite foils (left) and their effectiveness as strength enhancing seed material for CEM I 52.5 R (right)

The nanofoils greatly accelerate the silicate hydration by reducing the free activation energy ΔG of the crystallization to zero. In cement hydration this barrier needs to be overcome to initiate C-S-H nucleation. The result is a much enhanced early strength development, especially after 6 – 12 hours of hydration, without sacrificing the final strength (**Figure 4**).

4. Stabilizers

For highly dispersed concretes exhibiting a slump of at least 270 mm such as e.g. self-consolidating concrete (SCC), polymeric stabilizers (also referred to as viscosity modifying agents, VMAs) are frequently applied to prevent disintegration and bleeding. Common stabilizers include welan gum, curdlan, hydroxypropyl cellulose, polyethylene glycol [39], and AMPS®-based copolymers. Among the latter, two types have become quite popular in SCC. The first one constitutes a terpolymer prepared via aqueous free radical copolymerization from 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS®), N-vinyl acetamide (NVA), acrylonitrile (ACN) and acrylamide (AA) [40] while the second one comprises AMPS®, N,N-dimethyl acrylamide (NNDMA) and, in some versions, tristyrylphenol poly(ethylene glycol) methacrylate ester as a third monomer. The AMPS®-NNDMA copolymers can be prepared either via aqueous free radical copolymerization or through gel polymerization utilizing the *Norrish-Trommsdorf* effect [41, 42]. The chemical structures of the AMPS®-based stabilizers are displayed in **Figure 5**. Both AMPS® copolymers constitute linear molecules exhibiting high stiffness, owed to hydrogen bridging between AMPS® and the neighboring NVA or NNDMA monomer.



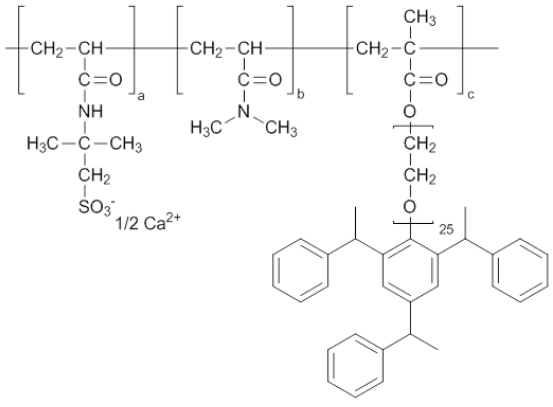


Fig. 5: Chemical structures of the AMPS®-NVA-ACN-AA and AMPS®-NNDMA-SEM co-polymers commonly used as stabilizers in SCC

Applicators of VMA are well aware that these products not only can provide the desired effect, but also significantly impact on the rheology of concrete in a way that the fluidizing effect from PCE can be lost. Hence, a counterproductive (antagonistic) effect can occur which renders application of those stabilizing polymers tricky. Owed to these difficulties, SCC is currently mostly applied in precast concrete plants. Only few, well equipped ready-mix concrete plants dare to deliver this sensitive product. To improve this situation, the interaction of PCE superplasticizers with AMPS®/NNDMA and welan gum VMAs has been studied recently.

Surprisingly, for the AMPS®/NNDMA stabilizer it was found that at low dosages (0 – 0.1 wt. %) it acts as a viscosifier in concrete while at higher additions it provides a strong dispersing effect (**Figure 6**). Furthermore, when combined with PCE it is the stabilizing polymer which determines the flow regime, and not the PCE [43]. The reason behind this effect is that the AMPS® copolymer preferably adsorbs on cement and thus prevents the PCE from adsorbing and becoming effective. The results suggest that when PCEs are combined with this AMPS® copolymer, then a stabilizer dosage of > 0.1% bwoc should be applied to avoid its thickening effect.

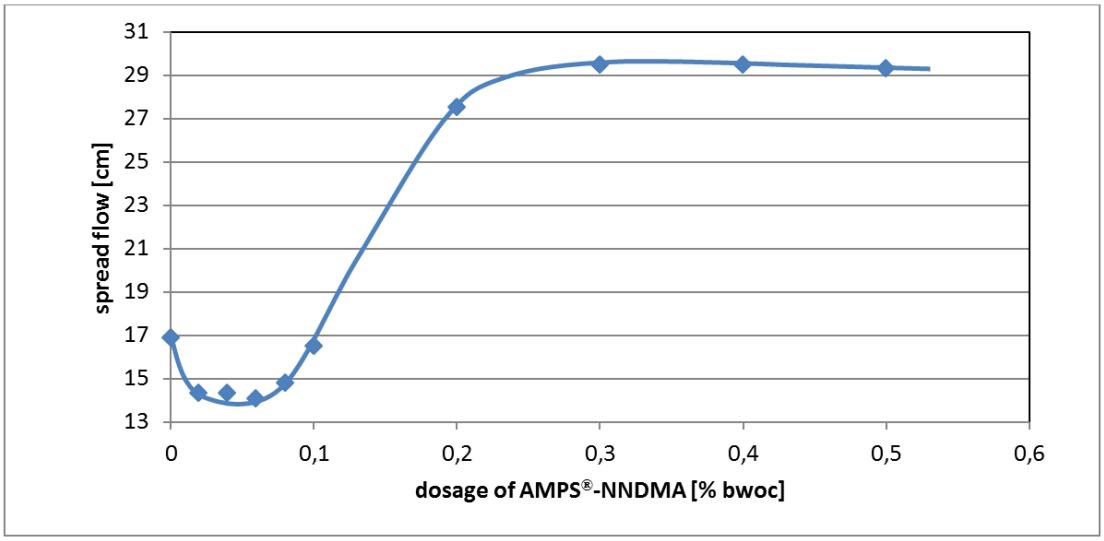


Fig. 6: Cement paste flow as a function of AMPS®-NNDMA stabilizer addition (no PCE present)

For Welan gum stabilizer, a different scenario was found (**Figure 7**). According to these results, the stabilizing effect of welan gum biopolymer solely relies on its strong viscosifying effect on the cement pore solution which originates from its high adsorption on cement. Thus, with increased concentrations welan gum starts to destroy the fluidity generated by PCEs [44]. Consequently, opposite to the AMPS®/NNDMA stabilizer which requires a minimum dosage to avoid thickening, additions of welan gum to the PCE concrete should be kept as low as possible to avoid its negative effect on concrete rheology. In other words, when applying welan gum VMA then a delicate balance between the antagonistic effects of both admixtures have to be found whereby the dispersing effect of the PCE as well as the stabilizing effect of the biopolymer are captured simultaneously. This makes such combination less flexible than the admixture system based on AMPS®/NNDMA and PCE.

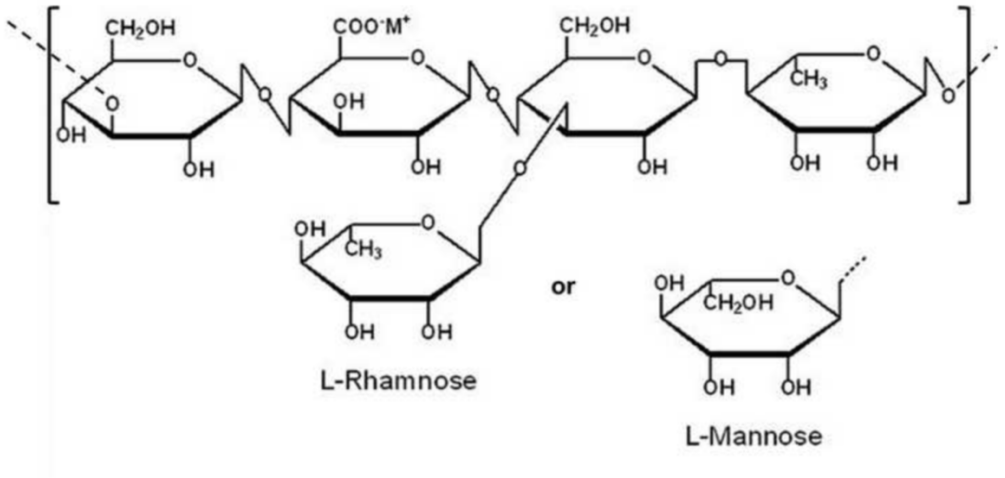


Fig. 7: Chemical structure of welan gum VMA

The investigations presented here suggest that admixture combinations are by no means trivial, and that understanding their mechanism of interaction with cement can help to optimize their performance.

5. Shrinkage – Reducing Admixtures

During its hydration and hardening, mortar and concrete undergo autogeneous (= chemical) and dry (= physical) shrinkage [45, 46]. The latter is the consequence of water evaporation at the surface which causes a contractive force in the capillary pores and thus results in compaction. Earlier studies have revealed that occurrence of physical shrinkage is dependent on the presence of pores exhibiting specific diameters, namely from ~ 10 – 50 nm [47]. Effective shrinkage reducing agents (SRAs) are those which reduce the surface tension of the pore solution and which can modulate the pore size distribution in the cementitious matrix in such way that the shrinkage causing pore diameters are avoided [46]. Diols, glycols, glycol ethers and amino terminated poly(ethylene-propylene) glycols have been identified as suitable SRAs (**Figure 8**).

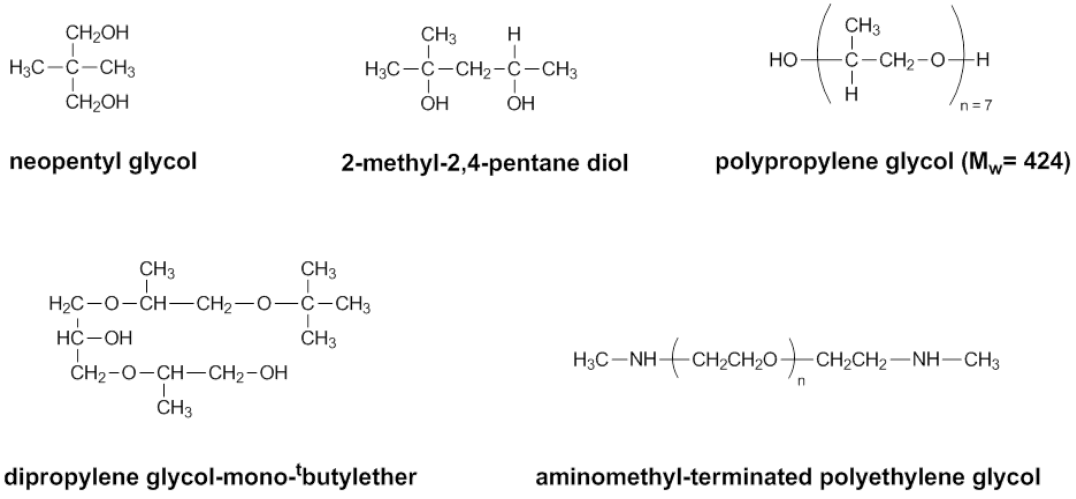


Fig. 8: Chemical structures of common shrinkage-reducing agents (SRAs)

It is however well established that many diols of similar structure and surface activity than those displayed in **Fig. 8** do not provide any shrinkage-reducing effect at all, whereby the reason is still unknown. Furthermore, effective SRAs require extremely high dosages of 2 – 3 % bwoc which are far beyond those for common functional admixtures used in concrete. Still, the reduction in shrinkage achieved from these admixtures is limited. Hence, it becomes obvious that a considerable gap with respect to the potency of SRAs and a thorough understanding of their working mechanism exists.

In recent years, two contributions on this subject were published. The first work presented that the pore-size modulating effect of SRAs is linked to their ability to form micells of specific, large enough diameters which are the templates for pores which do not induce shrinkage [48]. These micells form at a stage in cement hydration when already a significant amount of water has been consumed and the SRAs are present at concentrations of 6 – 10 %. Compounds which form micells too early or too late in cement hydration cannot provide any shrinkage-reducing effect.

The second contribution utilized molecular modeling to identify potentially effective SRAs and then tested them in mortar to confirm the concept [49, 50]. Based on a computer-aided molecular design (CAMD) approach that used the Signature molecular descriptor, 2-propoxyethanol and 3-ethoxypropylamine were found to provide exceptional reduction in the surface tension of water. Their high shrinkage-reducing potential was then confirmed in mortar tests.

Inspite of all this it obvious that our current technology of SRAs is quite limited and - compared to that existing in the field of e.g. superplasticizers or retarders – is far behind. More intense research is required to fill this gap in the future and to bring its technology to a level which allows a more effective control of physical shrinkage than is possible now.

6. New Admixture Technologies – What Can We Expect From Them in the Future?

The industrial and academic admixture community is actively persuing research to identify new chemicals which can further enhance the functional and aesthetic properties of concrete. For example, the industry is working vigorously on a self-healing concrete where ureolytic bacteria fill early cracks by producing tiny calcite crystals glued together with a polysaccharide [51]. Another recent – more architectural product – includes a special admixture for photochromic surfaces of concrete. There, a photochromic organic compound (e.g. 4-nitro benzyl pyridine) is added to a cement paste which is then applied on the surface of concrete. After hardening, this surface can be used as a notepad when writing on it with a laser pointer (**Figure 9**). The inscription remains for about half a minute before it disappears. Of course, this example presents an architectural gimmick which just illustrates the many possibilities inherent in the application of advanced admixture chemistry to concrete.

Fig. 9: Photochromic concrete: writing on a concrete surface using a laser pointer

6.1. Improved Curing Agents

Until now, a significant gap in current curing technology exists. The current situation on construction sites where large concrete slabs or decks are poured is that significant efforts have to be undertaken to reduce dry shrinkage and cracking on the surfaces. The most common practices include spraying water onto the concrete surface or coverage with a plastic foil to reduce water evaporation. Both methods are often not very effective, and on top they require a substantial amount of labour. Hence, the industry is challenged with developing an admixture which e.g. can be mixed into the fresh concrete and then prevents its surface desiccation, thus reducing the potential for early crack formation.

6.2. Admixtures Improving the Ductility of Concrete

Concrete presents a unique building material because of its easy preparation from abundantly available raw materials, its low cost and its enormous carrying capacity (compressive strength) in structural architecture. Those excellent features have propelled the global volume of concrete poured to more than 30 billion tons per year. Inspite of these extraordinary properties, concrete suffers from one major deficiency which greatly limits its application: low ductility (= tensile or bending strength) and low fracture toughness (**Figure 10**). Compared to human bone, for example, the fracture toughness of concrete is about 100 times lower. For a conventional concrete (w/c ratio ~ 0.5), the tensile strength reaches only ~ 10 % of compressive strength, thus rendering concrete a very brittle material. The problem becomes even worse when the w/c ratio becomes lower. For example, in ultra-high strength concrete (UHPC, w/c 0.25) the tensile strength develops to only 5 % of the compressive strength.

Consequently, such concrete is prone to crack formation through vibrational impact (on bridges e.g. from traffic, on buildings from wind forces, etc.).

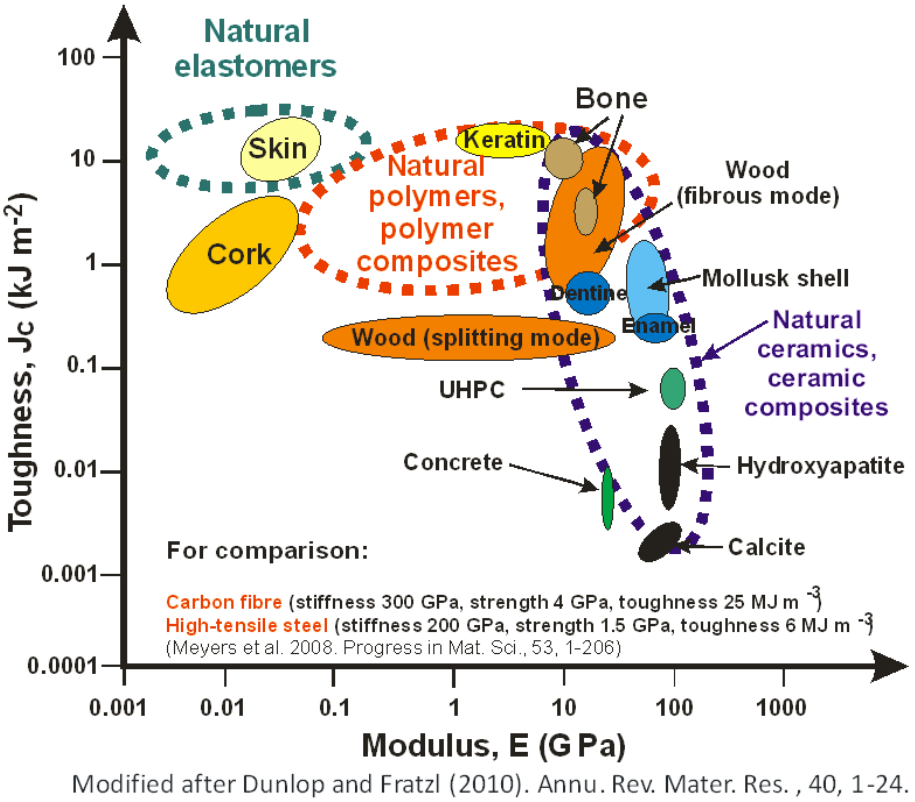


Fig. 10: Comparison of the fracture toughness of different materials including human bone and concrete

In the future the industry will be challenged with developing concepts which can reduce *in-situ* the brittleness of concrete. Potential solutions involve the generation of organo-mineral phases which are more flexible than conventional cement hydrates (e.g. meso crystals similar to those described for $CaCO_3$-PCE precipitates [52], or Ca_2Al-polymer-LDH composites [53]. In this respect, an interesting concept would be the *in-situ* formation of C-S-H-polymer nanocomposites similar to those described in section 3 for C-S-H-PCE which potentially can improve the bending strength of concrete. Considering the magnitude of the task it might be useful to study concepts from nature such as they occur in e.g. mollusk shells which consist of calcite tablets with interstitial chitin [54]. Such biomimetic approaches will hopefully inspire researchers to propose solutions for this problem.

7. Conclusion

Chemical admixtures have truly revolutionized modern concrete technology. They present a major driver for innovation in concrete and will continue to do so for many years to come. In the future, it would be extremely attractive to have admixtures which allow the safe application of self-compacting concrete delivered as ready-mixed concrete to the job site. Even more, to be able to control concrete consistency (fluidity)

during delivery through the energy uptake of the rotating container of the concrete truck and energy-dependent PCE dosage would be most intriguing. Undoubtedly, the current admixture products will be refined further to become even more effective, and they will be tailored more specifically to distinct applications. Additionally, completely new technologies are already on the horizon which can significantly impact on future building technology.

Literature

[1] Ramachandran V.S., *Chemical Admixtures – Recent Developments*, Concrete Admixtures Handbook, 2nd Eds. Noyes Publications (1995) 137-176.

[2] Spiratos N., Pagé M., Mailvaganam N., Malhotra V. M., Jolicoeur C., *Superplasticizers for Concrete – Fundamentals, Technology, and Practice*, Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development (2003).

[3] Okamura H., Ouchi M., *Self-Compacting Concrete*, Journal of Advanced Concrete Technology 1(1) (2003) 5-15.

[4] Plank J., Schröfl C., Gruber M., *Use of a supplemental agent to improve flowability of ultra-high performance concrete*, in: T. C. Holland, P. R. Gupta, V. M. Malhotra (Eds.), 9th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-262-1, ACI, Seville, (2009) 1-16.

[5] T. Hirata, *Cement dispersants*, JP 842,022 (S59-018338) (1981).

[6] Ebner M., Baumgartner J., Ohta A., *Polycarboxylate Based Admixture's Trend in Europe,* Concrete Journal 42(2) (2004).

[7] Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P. R., Schaefer C., *Synthesis and Performance of Methacrylic Ester based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(ethylene glycol) Side Chains*, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 1210-1216.

[8] Guicquero J.P., Maitrasse P., Mosquet M.A., Sers A., *A Water Soluble or Water Dispersible Dispersing Agent*, FR 2,776,285 (1999).

[9] Pourchet S., Liautaud S., Rinaldi D., Pochard I., *Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in presence of Sulfate*, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 431-439.

[10] Paas J., Müller M.W., Plank J., *Influence of Diester Content in Macromonomers on Performance of MPEG-Based PCEs*, 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (CANMET/ACI), July 12-15, 2015, Ottawa (ON/Canada), Proceedings.

[11] Akimoto S., Honda S., Yasukohchi T., *Additives for Cement*, EP 0,291,073, (1992).

[12] Plank J., Lange A., *Concrete Admixtures*, EP 12,002,354.4 (2012).

[13] Albrecht G., Weichmann J., Penkner J., Kern A., *Copolymers based on Oxyalkylene Glycol Alkenyl Ethers and Derivatives of Unsaturated Dicarboxylic Acids*, EP 0,736,553 (1996).

[14] Hamada D., Yamato F., Mizunuma T., Ichikawa H., DE 10,048,139 A1 (2001).

[15] Wang Z. M., Xu Y., Wu H., Liu X., Zheng F. Y., Li H. Q., Cui S. P., Lan M. Z., Wang Y.L., *A Room Temperature Synthesis Method for Polycarboxylate Superplasticizer*, CN patent 101974135 B (2013).

[16] Yamamoto M., Uno T., Onda Y., Tanaka H., Yamashita A., Hirata T., Hirano N., *Copolymer for Cement Admixtures and its Production Process and Use*, US 6,727,315 (2004).

[17] Nagare K., *Storage and/or Transportation Method of Polyalkylene Glycol Monomers*, US 7,030,282 B2 (2006).

[18] Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y., *Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers*, V. M. Malhotra (Ed.) 5th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings vol.), Rome, ACI, SP-173 (1997) 359-378.

[19] Tahara H., Ito H., Mori Y., Mizushima M., *Cement Additive, Method for Producing the same, and Cement Composition*, US patent 5,476,885 (1995).

[20] Miao C., Qiao M., Ran Q., Liu J., Zhou D., Yang Y., Mao Y., *Preparation method of hyperbranched polycarboxylic acid type copolymer cement dispersant*, US 2013,0102,749 A1 (2013).

[21] Amaya T., Ikeda A., Imamura J., Kobayashi A., Saito K., Danzinger W., Tomoyose T., *Cement Dispersant and Concrete Composition containing the Dispersant*, WO 0,039,045 (2000).

[22] Fan W., Stoffelbach F., Rieger J., Regnaud L., Vichot A., Bresson B., Lequeux N., *A New Class of Organosilane-modified Polycarboxylate Superplasticizers with Low Sulfate Sensitivity*, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 166-172.

[23] Witt J., Plank J., *A Novel type of PCE possessing Silyl Functionalities*, in: V. M. Malhotra (Ed.), 10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), ACI, Prague, 2012, SP-288.04, 57-70.

[24] Yoshioka K., Tazawa E., Kawai K., Enohata T., *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 1507-1513.

[25] Mosquet M., Chevalier Y., Brunel S., Guicquero J.-P., *Polyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions*, J. Appl. Pol. Sci. 65 (1997) 2545-2555.

[26] Kraus A., Dierschke F., Becker F., Schuhbeck T., Grassl H., Groess K., *Method for producing phosphate polycondensation products and the use thereof*, US patent 2011/0281975 A1 (2011).

[27] Dalas F., Nonat A., Pourchet S., Mosquet M., Rinaldi D., Sabio S., *Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption*, Cem. Concr. Res. 67 (2015) 21-30.

[28] Lei L., Plank J., *A Simplified Preparation Method for PCEs Involving Macroradicals*, 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (CANMET/ACI), July 12-15, 2015, Ottawa (ON/Canada), Proceedings.

[29] Ilg M., Plank J., *Synthesis of a Novel Superplasticizer Prepared from Brown Coal*, 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (CANMET/ACI), July 12-15, 2015, Ottawa (ON/Canada), Proceedings.

[30] Ilg M., Plank J., *A Novel Kind of Concrete Superplasticizer Based on Lignite Graft Copolymers*, Cem. Concr. Res. (2015), accepted.

[31] Lange A., Hirata T., Plank J., *Influence of the HLB Value of Polycarboxylate Superplasticizers on the Flow Behavior of Mortar and Conc*rete, Cem. Concr. Res. 60 (2014) 45-50.

[32] Lange A., Plank J., *A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers,* 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (CANMET/ACI), July 12-15, 2015, Ottawa (ON/Canada), Proceedings.

[33] Lange A., Plank J., *Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers* in: K. Sobolev, S. P. Shah (Eds.), Nanotechnology in Construction – Proceedings of NICOM5, Chicago (USA), May 24-26, 2015, 55-63.

[34] Lange A., Lei L., Plank J., *Cement Compatibility of PCE Superplasticizers*, 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), October 13-16, 2015, Beijing.

[35] Meier M. R., Sarigaphuti M., Sainamthip P., Plank J., *Early Hydration of Portland Cement Studied Under Microgravity Conditions*, Construction & Building Materials, 2015, in print.

[36] Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J., *Crystal Growth of Ettringite under Microgravity Conditions*, Cem. Concr. Res. (2015), under review.

[37] Nicoleau L., Albrecht G., Lorenz K., Jetzlsperger E., Fridrich D., Wohlhaupter T., Dorfner R., Leitner H., Vierle M., Schmitt D., Braeu M., Hesse C., Montero Pancera S., Zuern S., Kutschera M., *Plasticizer-Containing Hardening Accelerator Composition*, US 2011,0269,875 A1 (2011).

[38] Nicoleau L., Gädt T., Chitu L., Maier G., Paris O., *Oriented aggregation of calcium silicate hydrate platelets by the use of comb-like copolymers*, Soft Matter 9 (2013) 4864-4874.

[39] Hibino M., *Effect of Viscosity Enhancing Agent on Self-Compactibility of Fresh Concrete*, Sixth International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete (CANMET/ACI), 2000, Nice, SP-195, 305-320.

[40] Takanori F., Masahiro H., *Cement admixture and cement composition*, EP 1,112,982 (2001).

[41] Futami T., Yamaguchi T., Tagoshi H., *Use of a polymer as a high-flow concrete additive and concrete material containing the additive*, EP 0,757,998 (2003).

[42] Schinabeck M., Friedrich S., Holland U., Pfeuffer T., Eberwein M., Schuhbeck T., *Water-soluble copolymers containing sulfo groups, method for the production and use thereof*, EP 1,763,546 (2005).

[43] Plank J., Meyer L., New *Insights into Physicochemical Interactions Occuring between Polycarboxylate Superplasticizers and a Stabilizer in Self-Compacting Concrete*, J. Sust. Cem. Based Mat. (2015), in print.

[44] Plank J., Üzer E., *Impact of Welan Gum Stabilizer on the Dispersing Performance of Polycarboxylate Superplasticizers*, Cem. Concr. Res. (2015), under review.

[45] Lura P., Jensen O. M., van Breugel K., *Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation*, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 223-232.

[46] Tazawa E., Miyazawa S., Kasai T., *Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste*, Cem. Concr. Res. 25 (1995) 288-292.

[47] Wittmann F.H., *Creep and Shrinkage in Concrete Structures*, 1982, John Wiley & Sons Ltd., 129-161.

[48] Wienecke B., *Neue Ansätze zum Verständnis des Wirkmechanismus von Schwindreduzierern in zementären Systemen*, Dissertation TU München (2009).

[49] Kayello H.M., Naresh K. R., Tadisina R., Shlonimskaya N., Biernacki J.J., Visco D.P., *An Application of Computer-Aided Molecular Design (CAMD) Using the Signature Molecular Descriptor – Part 1. Identification of Surface Tension Reducing Agents and the Search for Shrinkage Reducing Admixtures*, J. Am. Ceram. Soc. 97(2) (2014) 365-377.

[50] Shlonimskaya N., Biernacki J.J., Kayello H.M., Visco D.P., *An Application of Computer-Aided Molecular Design (CAMD) Using the Signature Molecular Descriptor – Part 2: Evaluating Newly Identified Surface Tension-Reducing Substances for Potential Use as Shrinkage-Reducing Admixtures*, J. Am. Ceram. Soc. 97(2) (2014) 378-385.

[51] De Muynck W., Cox K., De Belie N., Verstraete W., *Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete*, Constr. Building Mat. 22 (2013) 875-885.

[52] Keller H., Plank J., *Mineralisation of $CaCO_3$ in the Presence of Polycarboxylate Comb Polymers*, Cem. Concr. Res. 54 (2013) 1-11.

[53] Plank J., Ng S., Foraita S., *Intercalation of Microbial Biopolymers Welan gum and EPS I into Double Layered Hydroxides*, Zeitschrift für Naturforschung B 67b (2012) 479-487.

[54] Mann S., *Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry*, Nature 365 (1993) 499-505.

Ansprechpartner:

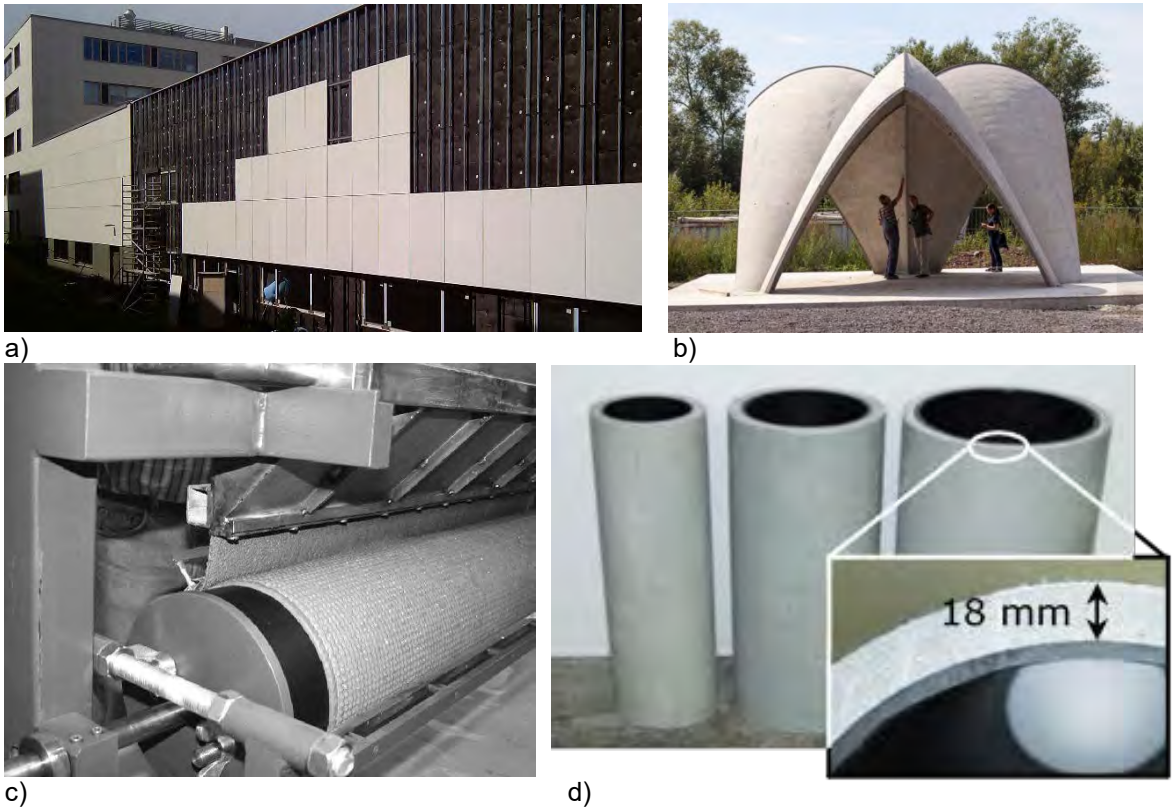
Prof. Dr. Johann Plank sekretariat@bauchemie.ch.tum.de
Technische Universität München
Lichtenbergstr. 4
85747 Garching b. München

Mechtcherine, V.

Textile Reinforced Concrete – Material Aspects and Actual Challenges

1. Indroduction

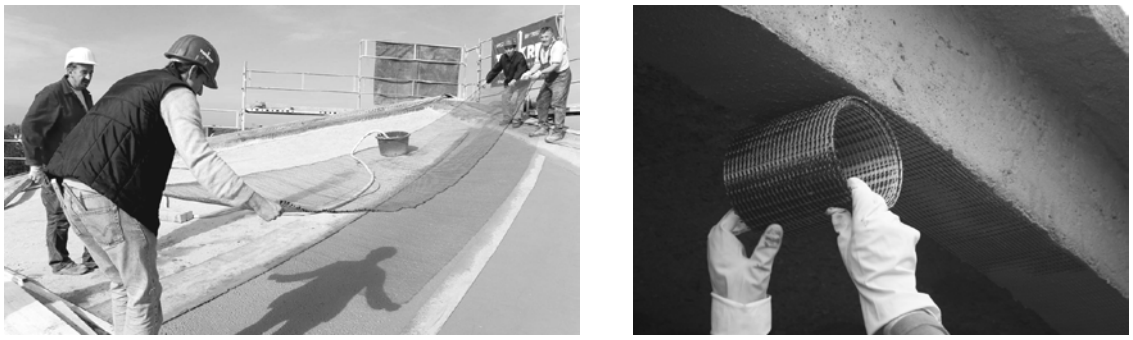
Textile-reinforced concrete (TRC) is a composite material consisting of a cement-based matrix, with typically small maximum aggregate grain sizes between 1 and 2 mm, and high-performance, continuous multifilament-yarns made of alkali-resistant (AR) glass, carbon, polymer, or other materials [1]. The major advantages of TRC are its high tensile strength, pseudo-ductile behaviour, the latter characterized by large deformations due to its tolerance of multiple cracking, and expected high durability due to the corrosion resistance of the reinforcement. With its excellent mechanical properties and durability this material can be highly appropriate to many applications for new, light structures and for the strengthening or repair of old structural elements made of reinforced concrete or other traditional materials [2-5].
Today, the most frequent application of TRC is that of prefabricated façade panels. Figure 1a shows the construction of a lab building at the TU Dresden, where 30-mm-thick TRC panels with dimensions of 1300 mm to 2000 mm were used. Reinforcement consisted of two textile layers made of AR glass yarns impregnated with styrol-butadien resin and interconnected by thin polymeric fibres acting as spacer.



a) b) c) d)

Fig. 1: Examples of TRC use in prefabrication: a) façade panels, b) light shell elements [3], c) application of the textile reinforced concrete on a thin polymeric pipe [4], d) cross-section of the hybrid pipe wall (6 layers reinforcement) [4].

While planar geometries have dominated thus far, more sophisticated prefabricated elements can be produced as well. The pavilion structure shown in Fig. 1b was put together using 8 identical shell elements. The last example given here is a hybrid pipe system with an inner polymer layer; see Figure 1c,d. It combines the advantages of polymer pipes, high chemical resistance, water and gas impermeability and excellent hydraulic properties, with the advantages of TRC (high stiffness, high ductility etc.). Production of such new products requires new technologies both for straight pipes and arc elements using different wrapping techniques [4].
Strengthening with TRC is another promising area of application for the new composite material. The first practical application was carried out in 2006 when retrofitting a RC shell at the University of Applied Sciences in Schweinfurt, Germany [3]. Altogether, three layers of carbon-yarn textile were placed using a lamination technique; see Figure 2a. The total thickness of the strengthening TRC layer was only approximately 15 mm. Thus, such kinds of strengthening couple the advantages of a two-dimensional reinforcement layer with low dead weight. Taking advantage of these benefits, a large, barrel-shaped concrete roof of a historical school of engineering in Zwickau, Germany was strengthened. TRC-lamination was the method of choice for refurbishment since it best complied with the requirements of historical preservation, fire resistance, and the design itself [5].



a) b)

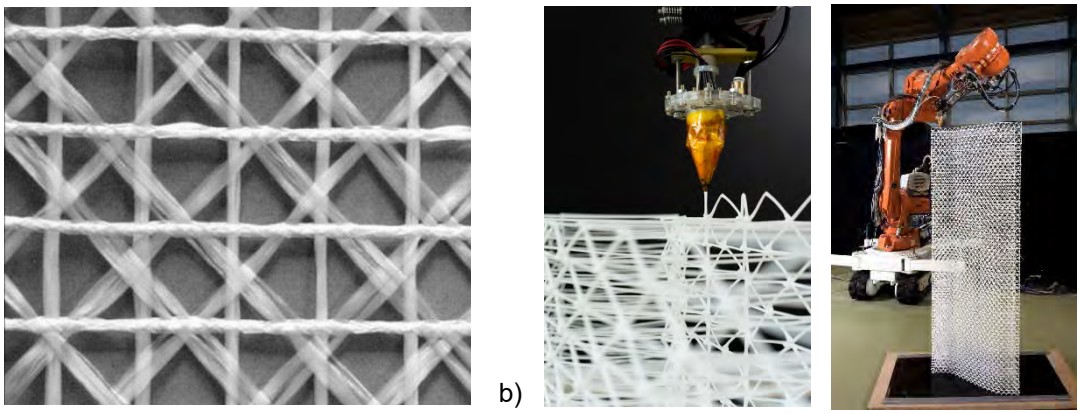
Fig. 2: Strengthening with TRC – placing of textile reinforcement on a) the hypar-shell's cantilevered area [3] and b) lower end of the T-beam supporting a cross-section supporting a barrel-shaped roof [5].

While the first applications are very promising, much work must be done before TRC becomes widely used as a standard construction material. First of all, a solid basis in the form of codes and guidelines for structural design and material specifications must be developed and introduced into the practice of construction. This is not an easy task since, on one hand there is both wide variability in the properties of existing TRC already being used and ongoing development of new types of textile reinforcement and matrix compositions. On the other hand, there is relatively little knowledge of and experience with specific material behavior of TRC under various conditions of loading and exposure. The purpose of this article is to analyze the contemporary state of development of TRC technology from the material point of view, to identify actual problems and challenges related to the materials utilized in TRC production and to define corresponding tasks to be addressed in further research.

2. Constituents of TRC
2.1. Textile reinforcement

Biaxial or multi-axial reinforcement fabrics usually consist of multi-filament yarns comprised of several hundred to several thousand individual filaments approximately 5 to 25 µm in diameter. The yarns in the textile-reinforced elements can be placed according to the applicable stresses by varying the amount and orientation of the multi-filament yarns, e.g., density and distance of yarns as well as the angle of wefts [6]. While as yet two-dimensional textiles are used in most cases, modern textile technologies enable in principle the production of 3D reinforcement configurations of nearly any thinkable shapes and configurations adapted to both the element's geometry and the course and concentration of tensile forces. Obviously, much research is still needed to develop completely computerized design and production processes which enable an efficient implementation of such new approaches in line with the concept of Industry 4.0 (fourth industrial revolution).

a) b)



c)

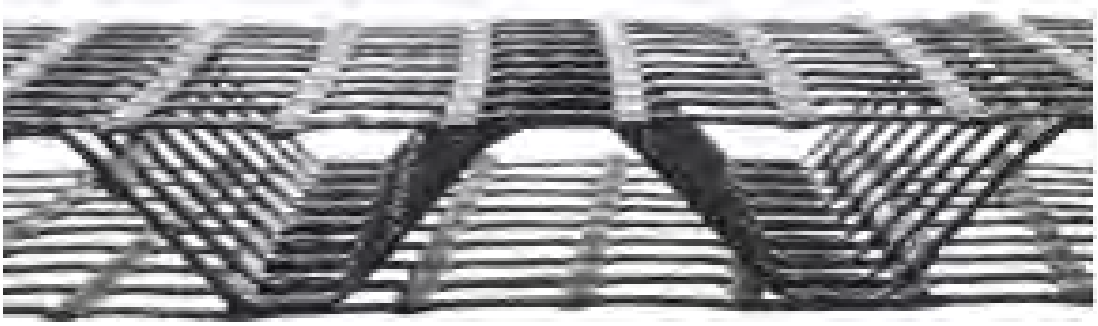


Fig. 3: Examples of textile reinforcement a) multiaxial fabric made of AR-glass, b) producing complex mesh geometries using 3D printing technique [7], c) 3D-textile made of heavy carbon yarns impregnated with epoxy resin (courtesy of Fa. Solidian, Germany)

In respect of 3D reinforcement, Figure 3c gives a relatively simple example which, however, shows well the potential of such textile reinforcements. The upper and lower reinforcement layers are connected by inclined textile parts which serve both as spacers and shear reinforcements. A novel approach was demonstrated by Hack *et al*. [7] who developed a 3D printing device for manufacturing complex reinforcement geometries by combining a customized toolhead for the spatial extrusion of a thermoplastic polymer (here: acrilnitril-butadien-styrol) and with an industrial robot; see Figure 2b. Obviously, the mechanical properties of this particular polymer are not optimal for imposing high load-bearing capacity on TRC, but this drawback might be

alleviated to some extent through further research, which is likely to provide more adequate alternatives.

Finally, it should be mentioned that various types of fibre can be combined in one textile structure in order to use the raw materials technically and economically in the most efficient manner. For example, the warp of yarns placed in the direction of main loading can be made of high-strength, high-modulus carbon fibre, while the less expensive fibre with more moderate mechanical performance, e.g., AR glass, basalt, polymer, can be used for the weft direction. The mechanical and other properties of multifilament yarns, often called rovings, and eventually textile reinforcement depend first on the properties of the individual fibres (filaments) of which they are made. In turn, the properties of filaments depend on various parameters such as their particular chemical composition, mode of production, diameter, applied sizing etc.

For example, carbon fibre can be produced with Young's modulus between 200 GPa and over 600 MPa, depending on the temperature regime (up to 3000 °C in production of high-modulus carbon fibre), the carbonation process and the quality of the precursor (usually polyacrylnitril, PAN), while the tensile strength can range from below 2 GPa up to 7 GPa, with the highest values attained at the carbonation temperature of approximately 1300 °C [8]. While the properties can be customized for particular applications, the costs of various carbon fibre can vary in a wide range as well. Furthermore, it should be kept in mind that untreated carbon fibres possess – due to their specific molecular structure – a very low level of surface energy. Thus, carbon fibre can develop only very weak interactions with the matrix in composite materials. In order to improve the bonding with the matrix, a functionalisation of filaments can be achieved through chemical treatment, e.g., by oxidation, or by covering them with an appropriate sizing. Today, these work and energy intensive processes are customized mainly for applications of carbon fibre in "classical" composites like reinforced duroplastic or thermoplastic resins. Development of corresponding treatment procedures, particularly for carbon fibres produced for TRC applications, is still to occur. There is great need for research, but there is also a great potential for finding tailor-made solutions.

Less cost-intensive options along with carbon fibre are fibres made of alkali-resistant glass (ARG) or of basalt. While the tensile strengths of AR glass filaments (usually between 2 and 3 GPa) and basalt filaments (usually between 2.5 and 3.5 GPa) are comparable to that of carbon fibre, the modulus of elasticity is much lower, i.e., 70 GPa to 90 GPa for ARG and 90 GPa to 110 GPa for basalt fibre [9]. The surface of commercial ARG and basalt fibre is typically covered with a sizing of a few tens of nanometers as an average thickness, basically consisting of three components: an organo-silane coupling agent, a polymeric film former, and a lubricant which formulations are secretes of the producers of these components. However, some insights into the effects of their chemical formulation on fibre properties can be obtained using model fibre materials and sizings. Scheffler *et al*. [9] showed that polymer sizing increases both the tensile strength and durability of fibre significantly. An additional improvement in tensile strength could be achieved by doting sizing with carbon nanotubes [10]. Foster [11] showed that sizings commercially used for ARG do not yield optimal results, i.e., uniform coating, low damage due to friction at the rollers and as a consequence high tensile strength, when used in production of basalt fibre, even if the chemical natures of glass and basalt are similar. The main difference between basalt and glass fibres is the relatively high content of Fe_xO_y in basalt, in fact 7 to 15 %, while zirconium oxide is added to glass fibre to enhance alkali resistance. Thus, the sizing should and can be adjusted for particular chemical compositions of fibre material in order to achieve better mechanical performance of the fibre. These

examples highlight the importance of further research on sizing for various fibre materials and transfer of this knowledge into the practice of construction.

The performance of TRC can be improved in many terms by impregnating textile reinforcement with polymers, either thermoplastic such as styrol-butadien (SB) or duroplastics such as epoxy resin (EP). It is important to note here that the impregnating material must be chemically compatible with the sizing; otherwise a uniform coating of fibres and filling of yarns is not possible.

First, impregnation substantially increases the effectiveness of reinforcement by establishing good bonds among the individual filaments within the yarn. Thus, the tensile loading is distributed nearly evenly over the entire yarn cross-section. This is in contrast to the case when yarns or textiles without impregnation are used. Here the load can be efficiently transferred from the matrix only to external, co-called sleeve filaments of the yarns. Since core filaments bond neither to the matrix nor to the sleeve filaments, they can be only partially activated due to friction with the sleeve filaments before the sleeves fail. Impregnating with epoxy resin leads to a dramatic increase in the tensile strength of TRC made of impregnated carbon textile in comparison to TRC made of non-impregnated carbon textile, indeed by a factor of two, e.g., from 1500 MPa to 3000 MPa. Even greater improvement is possible, depending on the fineness of the yarns. It is reported that the tensile strength of carbon yarns impregnated with EP is independent of their fineness, which is in contrast to TRC made of non-impregnated yarns. The impregnation with SB results in an increase of tensile strength of carbon TRC by more than 30 %. Due to much lower stiffness of SB, the activation of core filaments is not that efficient as in the case of EP impregnation [12].

Second, polymer impregnation may also improve the bond between the matrix and the textile, which not only positively affects the mechanical performance of TRC but also shortens the anchorage length of textile in cement-based matrix considerably. This effect is especially pronounced in textiles impregnated with EP. This can be traced back both to their high stiffness and more particularly to the anchoring action of the yarns inclined in the direction of loading and stiffly connected to the yarns oriented in the direction of the principle tensile stresses. The bond also becomes stronger with increasing roughness of the yarns' surfaces, which is affected by the uniformity of coating during impregnation process.

Third, impregnation increases the form stability of textiles while decreasing their formability. The textiles with duroplastic impregnation become very rigid, especially in the case of thick yarns, cf. Fig. 3b. This implies that the reinforcement can be positioned and fixed exactly where it is supposed to be. Since its shape cannot be changed after impregnation other than by cutting or sawing, the geometry of the reinforcement must exactly adapted to the geometry of the TRC elements to be produced. Thus, such reinforcement is beneficial for prefabrication or *in-situ*-construction of new elements (e.g. façade panels, cf. Fig. 1a, walls, slabs, columns etc.) while use for strengthening is limited to the cases of planar substrate surfaces. To strengthen curved structures, textiles impregnated with thermoplastic polymers are the correct choice since they combine adequate form stability with sufficient flexibility. Handling is easy; such flexible textile can be rolled up, cut to length, and if necessary cut right in place to the width needed, following the shape of the substrate, while at the same time the yarns' spacing and the angle between warp and weft yarns remain unchanged. The latter condition means that only planar elements or those curved mainly in one direction can be easily produced (cf. Fig. 1c), strengthened (cf. Fig. 2) or repaired. The elements strongly curved in two directions can be produced (cf. Fig. 1b), strengthened or repaired using textiles without impregnation. They exhibit little form stability, i.e., the spacing and orientation of yarns may change considerably in both a

local and a global sense when textile is placed and adjusted to the complex geometry of the formwork or substrate.
Finally, impregnation can dramatically improve the durability of fibres sensitive to alkaline environments typical of concrete applications [10].
However, polymeric impregnation also carries with it a significant drawback, namely a dramatic decrease in the fire resistance of structures made of or strengthened with TRC. Furthermore, in the case of thermoplastic impregnation TRC exhibits a relatively high sensitivity to elevated temperature and moisture conditions in the usual climatic range of outdoor applications. In particular, under sustained loading at temperatures above 40 °C, TRC shows high tensile creep deformations, dramatic increases in the development length and decreases in tensile strength. The development of new, less temperature-sensitive types of polymeric materials for impregnation is today one of the major challenges in the research into textiles to be used in TRC [6]. An alternative solution might be the development of mineral-based impregnation suspensions, which are expected to be insensitive to exposure to elevated and high temperatures. The first publication indicating that such inorganics can considerably improve the bond between yarns and cement-based matrix is [13], however, no experiments at elevated temperatures have been performed thus far.

2.2. Matrices for TRC

Various matrix compositions for production of TRC have been developed with an eye to the requirements of workability, good bonding to the textile reinforcement, durability, etc. The fine-grained concrete most often used for TRC production has a w/b-ratio of 0.3 to 0.4 with a binder content of 40 to 50 % by volume. The high content of binder is essential for sufficient bonding between the fine concrete and the filaments of the textile reinforcement as well as for the workability of the fresh concrete. The maximum grain size of the aggregates typically ranges between 1 and 2 mm, depending on the distance between the yarns of the textile reinforcement, the spacing of the textile reinforcement layers and on the dimensions of the structural element [1-5]. Table 1 gives five representative fine-grained matrix compositions as developed and used for TRC within the framework of the Collaborative Research Centres 528 at the Technische Universität Dresden (see z. B. [14]) and the Collaborative Research Center 532 at RWTH Aachen (see z.B. [15]), Germany.
Additional specific requirements are the result of particular application scenarios. For example, high productivity in the prefabrication of thin-walled, large-scale elements requires very high flowing and self-leveling capacity as well as the capacity to flow through fine-mesh reinforcing textiles, in some cases several layers, and the ability to envelop the individual yarns. The mixtures PZ-0899-01 and FA-1200-01 (see Table 1) fulfill these requirements to a large extent: They have slump flow diameters of 340 mm and 260 mm, respectively, measured with a small cone and funnel flow times of 7 s and 5 s, respectively, measured with a small funnel. In addition to developing adequate, low-viscosity, self-leveling, robust compositions, special attention must be directed to adjusting the techniques for distributing, compacting and curing of the concrete. In doing this, the esthetic appearance of the surfaces must be considered for such applications as façade panels; see Fig. 2. Some details on this topic are addressed in Section 5.
In contrast to this scenario, the application of concrete matrix by spraying on inclined or vertical surfaces or overheads as used in strengthening, repair or production of complex geometries in prefabrication requires relatively high form stability after placement and good adhesion to the substrate. These requirements are met, for

example, by compositions M1, M3 and M7 in Table 1. All three mixtures exhibit table-flow spread after 15 strokes of 200 to 220 mm when measured with the small cone according to [16].
The sketched approaches to adjusting properties of matrices in fresh and hardened states for TRC applications are, generally speaking, still too much part of the framework of modern concrete technology as applied in steel-reinforced concrete structures. With the development of newer, heavier reinforcing textiles with relatively large spaces between yarns, cf. Figure 3b, there is a tendency to use compositions with larger maximum aggregate sizes, which consequently become increasingly similar to “common” concrete mixes. However, the potential for novel approaches is immense.

Table 1: Representative matrix compositions for TRC

Materials		Mineral based matrices				
		PZ-0899-01 SFB 532	FA-1200-01 SFB 532	M1 SFB 528	M3 SFB 528	M7 SFB 528
Cement c	kg/m³	490	210	539	549	839
Cement type	-	CEM I 52.5	CEM I 52.5	CEM III/B 32.5	CEM I 32.5 R	CEM I 32.5 R
Fly ash f	kg/m³	175	455	243	246	-
Silica fume s		35	35	-	-	-
Silica slurry (w:s = 1:1)		-	-	53.9	54.6	-
Binder (c+f+s)		700	700	809	822	839
Plasticizer	% by mass of binder	1.0 - 1.5	0.9	2.1 - 2.2	2.3 - 2.4	2.1 - 2.2
Siliceous fines 0 - 0.125 mm	kg/m³	500	470	-	-	-
Siliceous fine sand 0.2 - 0.6 mm		715	670	-	-	-
Sand 0 - 1 mm		-	-	1079	1092	1189
Water		280	280	242.7	245.6	279.7
w/c	-	0.57	1.33	0.45	0.45	0.33
w/b = w/(c+f+s)	-	0.40	0.40	0.30	0.30	0.33

Following the radical change from steel reinforcement to reinforcement made of carbon, AR glass or basalt, the requirements of the concrete matrix should be reconsidered completely. For example, while in the case of RC the high pH value of the pore solution is essential for corrosion protection of the steel reinforcement, in the case of textile reinforcement, the highly alkaline matrix constitutes a very aggressive environment for fibres made of glass or basalt and for polymer coatings of yarns made of carbon or other materials [10, 14, 17, 18]. The change in these paradigms requires a new generation of concrete. To be future-oriented, these new matrices must have – in addition to properties satisfying the usual requirements like high durability at various exposure conditions or optimum bond to reinforcement – a considerably improved energy and CO_2-release balance. Obviously, energy consumption and CO_2 release can be partly lowered by the conventional approach of partially replacing Portland cement clinker by latent-hydraulic and pozzolanic materials like slag, fly ash or silica fume. In the near future calcined clays are likely to develop into a commercially available and worldwide producible alternative. While the trend to low clinker content is today one of the driving forces in concrete technology in general, it has specific benefits in combination with non-metallic reinforcement: In contrast to steel reinforcement, which requires highly alkaline environments for corrosion protection, many types of textile reinforcements exhibit more favourable behavior a in low-alkaline

environment [17]. Additionally, more radical approaches for improving sustainability seem to be promising. Higuchi *et al*. [19] suggested using the dicalcium silicate γ phase and fly ash (as partial replacement for cement) in combination with treatment with CO_2 emitted by a power plant. According to the authors the amount of CO_2 emitted during preparation of the concrete was below zero. They showed the feasibility of the approach on concrete cylinders and suggested the use of this technology in producing non-reinforced concrete elements like bank protection blocks since concrete produced in this manner has a pH value below 8 and thus does not provide any chemical protection for steel reinforcement. The application of this novel approach to TRC would be, however, even more beneficial for two reasons: 1) TRC elements are usually thin-walled; thus, the carbonation process can be attained in the entire element in a relatively short time, 2) non-metallic textiles do not require an alkaline environment, actually, as explained above, such an environment can often even lead to deterioration of the fibre and of the polymers used for its impregnation. Matrices with pH values approaching neutrality would open a possibility for the use of alkali-sensitive, inexpensive textile made of E glass or natural fibre won from sisal, jute or coir plants. Using natural fibre would be another step towards highly sustainable, "green" TRC.

3. Mechanical performance, shrinkage and creep

Compressive strength of TRC matrices is usually in the transition range from ordinary concrete to high-strength concrete. This holds true also for flexural strength as measured on plain matrices according to [20]. Table 2 gives the corresponding values for several fine-grained TRC matrices developed in Aachen and Dresden; see also Table 1 for concrete compositions. Young's modulus is below values estimated for the given compressive strengths according to [21]. Clearly, this can be traced back to lower maximum aggregate size and subsequently lower aggregate content and high fines content in TRC matrices in comparison to ordinary concrete. This is also one of the reasons for relatively high shrinkage values, see Table 2. Another reason is the high water contents of the mixtures, again in comparison to ordinary concrete. The same tendency is expected with regard to creep behavior. It should be mentioned that for thin-walled elements tend toward arching due to the difference in shrinkage deformations on the upper surface (free, smoothed) and lower surface (facing formwork); see Fig. 4a. The second, planar specimen in the image was cast with both surfaces facing the formwork.

Table 2: Basic properties of hardened TRC matrices

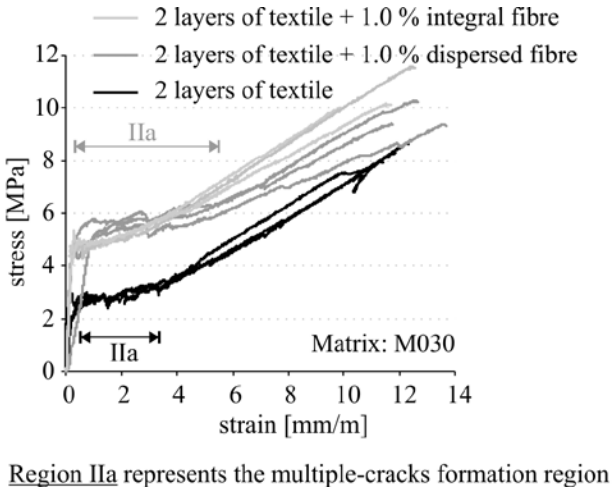
Materials		Mineral based matrices				
		PZ-0899-01 SFB 532	FA-1200-01 SFB 532	M1 SFB 528	M3 SFB 528	M7 SFB 528
Compressive strength 28d	MPa	74.0	32.0	53.7	63.5	72.3
Flexural strength 28d	MPa	7.6	5.1	7.5	8.6	11.2
Young´s modulus 28d	GPa	33.0	24.8	21.0	25.5	30.8
Shrinkage 28d	mm/m	0.81	0.56	0.2	0.83	0.53
Shrinkage 360d	mm/m	1.01	-	0.85	1.27	-

The mechanical performance of TRC under tensile loading can vary widely depending, first of all, on the quality and quantity of textile reinforcement. With increasing content

and finiteness of yarns tensile strength of TRC increases, but the strain capacity (strain at composite failure) decreases [4]. Certainly the material properties of the yarns themselves, including the effect of the various impregnation materials, play a major role as well. First-crack stress can be considerably improved by using short glass, carbon or polymer fibres as dispersed reinforcement in the matrix (e.g., [22, 23]), see Fig. 4b. This measure also leads to a finer crack pattern and to an increase in the work-to-fracture. Furthermore, the variation of first-crack stress due to different curing conditions becomes much less pronounced [15].

a)

b)



Region IIa represents the multiple-cracks formation region

Fig. 4: a) Effect of shrinkage on TRC specimen cast with both surfaces facing the formwork (left specimen) and just one surface facing the formwork (right specimen); b) Effect of short dispersed and integral AR glass fibres on the stress-strain behaviour of TRC plates subjected to tensile loading [23]

Little is known about the strength and deformation behavior of TRC subject to sustained and cyclic tensile loading, especially in the cracked state. This information is essential for the practical use of TRC, especially in the strengthening of structural components. Also, the effects of temperature and moisture content on mechanical performance under such loading conditions must still be investigated. TRC seems, nonetheless, to be a promising material in respect of resistance to impact loading, but there have been only very few results published on this issue. A more substantial overview of the mechanical properties and deformation behavior of TRC would require a separate article.

4. Durability

The format of this article does not allow the discussion of this important topic in detail. Nevertheless a few general remarks as well as corresponding references are given here. Depending on the target applications, the requirements of durability for different structures made of TRC may vary significantly. Also the requirements related to the durability of TRC strengthening/repair/protective layers result from the expected exposure conditions and required duration of service life. To meet these requirements best, the material composition of TRC may in turn vary considerably as well. This implies that a general framework for dealing with the problem of durability of such structural elements and structures is needed. An attempt to provide such a framework has been undertaken by Mechtcherine [24].

Present knowledge indicates that TRC can exhibit excellent long-term performance and favourable transport properties in the cracked state. Beyond that, TRC may show in many instances superior resistance to aggressive environments when compared to ordinary concrete. However, with the exception of exposure to alternating freezing and thawing, there is no information available on the effects of aggressive environments on the mechanical properties of the materials.
The durability of the composite material TRC depends on the durability of its individual components – concrete matrix, fibre and fibre-matrix interphase, thus the optimization of the system begs a holistic approach [24].
Since TRC is a new material, there is no information available on the long-term field performance of elements and structures made of or strengthened with TRC. However, first field applications indicate that the superior performance in a laboratory environment does indeed translate to superior field performance.
There is a need for significant research to understand the long-term behaviour of TRC and RC/TRC elements under complex, combined loads as encountered in the field. To be able to utilise the superior qualities of this new material fully, it will be necessary to develop a realistic, reliable, performance-based durability design concept for such structures [25].

5. Technological issues

Several fabrication techniques for TRC can be used: lamination, low-pressure spraying, casting, injection, extrusion or pultrusion as well as combinations of these techniques [1-5]. For strengthening and repair the lamination technique has been established as the most efficient method for applying TRC, often used in combination with low-pressure spaying. This technique, with minor modifications in the years to come is likely to be applied further for this purpose. The main needs for research here are related to the desired increase in spraying speed. Optimum solutions suggest accelerating the application of TRC matrix while keeping the spraying pressure low enough to avoid damage to the yarns, which are often made of brittle materials like carbon or glass. Much more radical technological development is expected in the field of prefabrication of TRC members. Today, the corresponding technologies are not adequate for technically and economically efficient production. The level of automatisation is low, many processes are performed manually with excessive use of manpower. The machinery for placement, distribution and compaction of concrete must be adapted or completely redeveloped for extremely thin-walled, large-scale elements and for thin-walled structures of complex geometries. The existing devices and casting procedures have been developed for much thicker elements with less demanding reinforcement. Obviously, the further development of concrete compositions, especially with regard to their rheological properties, must go hand in hand with the development of new technological processes and corresponding equipment.
In producing TRC by casting, a number of detailed problems not typical of casting of RC elements must be considered. For example, since textile reinforcement often has a lower specific weight than the matrix, it tends to float in self-compacting concrete, so that some measures need to be taken to keep the textile where it should be. Low tolerances with regard to the positioning of reinforcement are absolutely essential for the efficient structural design of TRC elements. Since the elements are very thin, even slight changes in the position of textile layers may lead to a dramatic reduction of load-bearing capacity when subjected to bending stresses. Today, the solutions to this challenge are using a) fresh-in-fresh casting in two or more layers, with some delay in time in between, using thixotropic effects, or b) various types of permanent or

temporary holders, often with additional use of spacer between two or more layers of textile.
Another example is the possibility, and in some cases the necessity, of combined use of highly flowable, self-compacting concrete with an appropriate kind of energy input to accelerate the flow process. This is especially true in case of speeding up the flow in densely reinforced areas or in the enabling of such flow in the first place. Obviously, such combinations may lead to some segregation and bleeding, so its use must be well balanced. Since the cross-sections of TRC elements are typically thin, some segregation would cause pronounced differences in the material composition for specimens cast horizontally. However, it increases the differences in shrinkage on the side facing the formwork, in comparison to the side smoothed after casting, cf. Fig. 4a. Furthermore, local bleeding occurring in the vicinity of yarns as a result of the energy input aggravates the problem with the “visibility” of textiles on smooth TRC surfaces.
The term “visibility” describes the state when the textile pattern or implants are recognizable on surfaces previously facing the formwork; see Fig. 5. This phenomenon results mostly from local variations in the moisture content and its development over time. The visibility of reinforcement and implants used for fastening and other purposes increases with thinner concrete cover, yarn thickness, darker matrix colouring, smoother surfaces, and some other desired properties. While some simple countermeasures can be suggested on the basis of such observations, more substantial scientific investigation is needed to clarify the effects of concrete composition, sorption properties of the reinforcement, production technique, and curing regime in conjunction with other parameters to be able to develop purposeful strategies for mitigating the unwanted visibility.

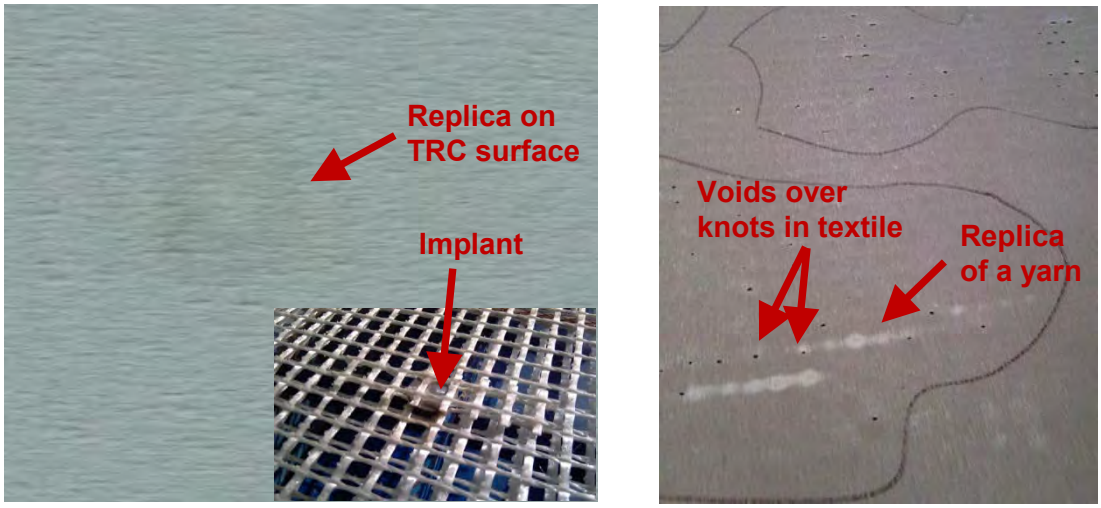


Fig. 5: Visibility of a) implants and b) textile reinforcement on the surfaces of prefabricated TRC elements

Furthermore, the requirements to curing of often very extremely thin elements or layers must be newly defined. The prescriptions in contemporary concrete codes should be considered as a reference, but not more than that.

6. Summary and conclusions

The use of textile-reinforced concrete opens new possibilities in strengthening existing concrete structures, the prefabrication of thin-walled concrete elements and other

applications. While the results of the first applications are very promising, much work must be done before TRC becomes a widely used construction material. A solid basis for structural design and material specifications in the form of codes and guidelines must be developed and introduced into the construction practice. To achieve this, purposeful research on various related issues is needed. The article at hand provides an analysis of the contemporary state of development of TRC technology from the material point of view and identifies actual problems and challenges related to the material utilized for TRC production. Specific focus was directed to defining the corresponding questions to be addressed in further research. Many of the challenges addressed in this paper should be dealt with within the project Carbon Concrete Composites – C³ sponsored by the German Ministry for Education and Research (BMBF).

References

[1] Brameshuber W, ed.: *Textile reinforced concrete, State-of-the-Art Report RILEM Technical Commitee 201-TRC*, RILEM Publications S.A.R.L., Report 36 (2006)

[2] Mechtcherine, V.: *Novel cement-based composites for the strengthening and repair of concrete structures*, Construction and Building Materials 41 (2013), S. 365-373

[3] Ehlig, D.; Schladitz, F.; Frenzel, M.; Curbach, M.: *Textilbeton – Ausgeführte Projekte im Überblick*, Beton- und Stahlbetonbau 107 (2012), S. 777-785 (in German)

[4] Lieboldt, M.; Butler, M.; Mechtcherine, V.: *Application of Textile Reinforced Concrete (TRC) in Prefabrication*, in: Seventh International RILEM Symposium on Fibre Reinforced Concrete: Design and Applications, R. Gettu (ed.), RILEM Publications S.A.R.L. (2008), S. 253-262

[5] Weiland, S.; Ortlepp, R.; Hauptenbuchner, B.; Curbach, M.: *Textile reinforced concrete for flexural strengthening of RC-structures – Part 2: Application on a concrete shell*, in: ACI SP-251-3, Design & Applications of Textile-Reinforced Concrete (2008), S. 41-58

[6] Younes, A.; Seidel, A., Rittner, S.; Cherif, C.; Thyroff, R.: *Innovative textile Bewehrungen für hochbelastete Betonbauteile*, Beton- und Stahlbetonbau Spezial, Sonderheft Verstärken mit Beton, (2015), S. 16-21 (in German)

[7] Hack, N.; Lauer, W.; Gramazio, F.; Kohler, M.: *Mesh mould: Robotically fabricated metal metal meshes as concrete formwork and reinforcement*, RILEM Proceedings PRO 98, W. Brameshuber (ed.), RILEM Publications S.A.R.L. (2015), S. 347-358

[8] Ehrenstein, G. W.: *Faserverbundwerkstoffe: Werkstoffe – Verarbeitung – Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1992 (in German)

[9] Kirsten, M.; Freudenberg, Ch.; Cherif, C.: *Carbonfasern, der Werkstoff des 21. Jahrhunderts*, Beton- und Stahlbetonbau Spezial, Sonderheft Verstärken mit Beton, (2015), S. 8-15 (in German)

[10] Scheffler, C., Gao, S. L., Plonka, R., Mäder, E., Hempel, S., Butler, M., Mechtcherine, V.: *Interphase modification of alkali-resistant glass fibres and carbon fibres for textile reinforced concrete I: Fibre properties and durability*, Composites Science and Technology 69 (2009), S. 531-538

[11] Förster, T.: *Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Oberflächenmodifizierung auf die Eigenschaften von Basaltfasern*, Doctoral thesis, TU Dresden, 2014 (in German)

[12] Hegger, J.; Will, N.; Chudoba, R.; Scholzen, A.: *Classification of approaches to dimensioning and assessment of lightweight TRC structures*, RILEM Proceedings PRO 98, W. Brameshuber (ed.), RILEM Publications S.A.R.L. (2015), S. 45-50

[13] Peled, A.; Mechtcherine, V.; Nicke, D.; Hempel, S.: *Modifying carbon rowing-cement matrix bond by inorganic coating*, Proc. HPFRCC-7, ..

[14] Butler, M.: *Zur Dauerhaftigkeit von Verbundwerkstoffen aus zementgebundenen Matrices und alkaliresistenten Glasfaser-Multifilamentgarnen*, Doctoral thesis, TU Dresden 2009 (in German)

[15] Hinzen, M.: *Einfluss von Kurzfasern auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie das Tragverhalten von Textilbeton,* Doctoral thesis, RWTH Aachen, 2014 (in German)

[16] EN 1015-3:1999: *Methods of test for mortar for masonry – part 3: determination of consistence of fresh mortar (by flow table),* CEN European Committee for Standardization, Brussels, 1999

[17] Butler, M.; Mechtcherine, V.; Hempel, S.: *Durability of textile-reinforced concrete made with AR glass fibre - Effect of the matrix composition*, Materials and Structures 43 (2010), S. 1351-1368

[18] Hempel, S.; Butler, M.; Mechtcherine, V.: *Bond behaviour and durability of basalt fibres in cementitious matrices*, RILEM Proceedings PRO 98, W. Brameshuber (ed.), RILEM Publications S.A.R.L. (2015), S. 225-234

[19] Higuchi, T.; Morioka, M.; Yoshioka, I.; Yokozeki, K.: *Development of a new ecological concrete with CO_2 emissions below zero*, Construction and Building Materials 67 (2014), S. 338-343

[20] EN 1015-11:1999: *Methods of test for mortar for masonry – part 11: determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*, CEN European Committee for Standardization, Brussels, 1999

[21] fib Model Code for Concrete Structures 2010 (MC2010), Ernst & Sohn, Berlin, 2013

[22] Barhum, R.; Mechtcherine, V.: *Effect of short, dispersed glass and carbon fibres on the behaviour of textile-reinforced concrete under tensile loading*, Engineering Fracture Mechanics 92 (2012), S. 56-71

[23] Barhum, R.; Mechtcherine, V.: *Influence of short dispersed and short integral glass fibres on the mechanical behaviour of textile-reinforced concrete*, Materials and Structures 46 (2013), S. 557-572

[24] Mechtcherine, V.: *Towards a durability framework for structural elements and structures made of or strengthened with high-performance fibre-reinforced composites*, Construction and Building Materials 31 (2012), S. 94-104

[25] Altmann, F.; Mechtcherine, V.: *Durability design strategies for new cementitious materials*, Cement and Concrete Research 54 (2013), S. 114-125

Autor:

Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine mechtcherine@tu-dresden.de
Institute of Construction Materials
Technische Universität Dresden
01062 Dresden

Goldmann, D., Breitenstein, B., Duwe, C., Elwert, T.

Abfallströme und deren Vorbehandlung zur Erzeugung von Mineralikfraktionen, die für den Baubereich zur Verfügung stehen könnten

Einleitung

Jahr für Jahr fallen in Deutschland erhebliche Mengen an Abfallströmen an. Nach jüngsten Zahlen des statistischen Bundesamtes [1] belief sich die Menge, die Abfallentsorgungsanlagen in Deutschland zugeführt wurden im Jahre 2013 auf rund 393 Mio. t. Rund 63 Mio. t davon liefen Bauschuttaufbereitungsanlagen vor und bilden den klassischen Hauptstrom, aus welchem Mineralikfraktionen erzeugt werden, die dem Baubereich zur Verfügung stehen. Dieser Stoffstrom [2] ist seit langem Gegenstand einschlägiger Forschung, insbesondere an der Bauhaus Universität Weimar [3 u.a.] sowie der industriellen Umsetzung. Weitere relevante Stoffströme bilden die Schlacken der Eisen- und Stahlindustrie [4] als Hüttensand/Hochofenzement oder im Straßenbau sowie die Fayalit-Schlacken der Kupfermetallurgie im Bereich des Wasserbaus.

Zunehmend entstehen aber auch bei der Aufbereitung anderer Abfallströme Mineralikfraktionen, die Eingang in den Baubereich finden könnten. Auslöser ist die Erweiterung und Vertiefung mechanischer, thermischer, hydro- und pyrometallurgischer Behandlung ganz unterschiedlicher Abfälle mit dem Ziel der Wertstoffrückgewinnung.

Bei diesen Prozessen, die primär auf die Rückgewinnung metallischer Komponenten, organischer Bestandteile oder anderer Inhaltsstoffe wie Phosphate ausgelegt sind, entstehen zwangsläufig Stoffströme die großenteils aus silikatischen und oxidischen Silizium-, Aluminium-, Calcium- und Eisenverbindungen in Form natürlicher Minerale, Gläser, Aschen und Schlackenphasen bestehen. Da diese Stoffströme einen erheblichen Anteil an der Gesamtmasse der Abfälle ausmachen können, rückt nun auch die

zielgerichtete Weiteraufbereitung bzw. Veredelung in den Fokus. Neben der Entfrachtung von unerwünschten Schwermetall- oder Organik-Inhalten können durchaus an-wendungsspezifisch interessante Additive gezielt eingesteuert werden. Zudem können gerade Mineralikfraktionen aus thermischen Prozessen entsäuerten Kalk liefern und so positiv auf die CO_2-Bilanz bei der Herstellung bestimmter Baustoffe wirken.

Hintergründe für das Entstehen spezifischer neuer Mineralikfraktionen

Die Entstehung spezifischer neuer Mineralikfraktionen wird durch eine ganze Reihe von Faktoren beeinflusst. Zum besseren Verständnis und zur Prognose, welche Stoffströme in den Kreis der baulich verwertbaren Materialien rücken könnten, sollen die wichtigsten Rahmenparameter kurz beleuchtet werden.

Weltweit steigende Rohstoffverbräuche führen zu steigenden Preisen insbesondere im NE-Metallbereich. Während die primären Lagerstätten bei immer geringeren Gehalten, in größeren Tiefen oder entlegeneren Regionen abgebaut werden, nimmt auf der anderen Seite der Gehalt der gesuchten Wertträger in den Abfallströmen zu. Durch Multimaterialeinsätze und Miniaturisierungseffekte erfolgt eine sehr weite Dissipation der Wertstoffe, was dazu führt, dass immer komplexere Prozessketten für das Recycling aus Zusammenführung sowie mechanischen, chemischen und thermischen Behandlungsprozessen Einzug halten. Erfolgte früher etwa die Kupferrückgewinnung fast ausschließlich aus reichen, im Wesentlichen mineralikfreien Kupferschrotten in wenigen Prozessschritten, geht heute der Trend u.a. zur Kupferrückgewinnung auch aus mäßig kupferreichen Elektronikschrotten bis hin zur Rückgewinnung der Zielmetalle aus geringhaltigen Müllverbrennungsschlacken zunehmend auch im Feinkornbereich über tiefergestaffelte Behandlungsketten. Dieser Trend dehnt sich auf eine immer größere Anzahl an komplexen Altprodukten aus.

Dabei fallen zum Einen in einer intensivierten rein mechanischen Aufbereitung von Abfallströmen unmittelbar Mineralikfraktionen feiner Körnung an, in denen sich in den Produkten verbaute Werkstoffe wie zementgebundene Komponenten, Glas, Keramik oder in Einzelfällen auch Silizium konzentrieren. Zum anderen entstehen neue Mineralikfraktionen bei der Aufbereitung von Aschen und Schlacken aus thermischen Behandlungs- und Verwertungsprozessen. So wird der Ausbrand von Ersatzbrennstoff-

oder Müllheizkraftwerken schon heute in immer feinere Kornbänder hinein aufbereitet. Hier fallen Mischungen von Komponenten an, die unverändert durch den Verbrennungsprozess gelaufen sind und so noch die ursprünglich genutzten Werkstoffe repräsentieren. Hinzu kommen aber Aschekomponenten aus Verbrennungsprozessen, die Oxidationsprodukte der Edukte darstellen sowie Schlackenkomponenten, die im thermischen Prozess, aufgeschmolzen wurden und bei der Abkühlung erstarrten. Neben der Zusammensetzung der Inputströme des thermischen Prozesses und der Prozessführung in eben diesem, spielt die Abkühlung für die Phasenbildung dieses mineralikreichen Stoffstroms eine große Rolle. Phasenaufbau und Kristallisationsgrad lassen sich im thermischen Prozess in begrenztem Umfang beeinflussen, wenn Verwertungsoptionen eines solchen Materials in den Fokus rücken. Dies wird in Zukunft an Bedeutung gewinnen, wenn sich einerseits der Rückgewinnungsdruck auf die metallischen Wertträger auch im Feinkornbereich erhöht und andererseits Absteuerungswege wie Deponien und zu versetzende untertägige Hohlräume knapper werden. Rechtliche Änderungen im Bereich der Ablagerung oder des Ersatzbaustoffeinsatzes werden dies verstärken.

Ein weiterer Stoffstrom könnte zukünftig aus Schlacken metallurgischer Prozesse kommen, die bislang noch nicht den Weg in den Baustoffbereich genommen haben. Im Gegensatz zu den Müllverbrennungsprozessen bieten pyrometallurgische Verfahren den Vorteil, neben der Abtrennung der Metallschmelze als Hauptprodukt des Prozesses eine differenzierte Trennung von Schlacken und Stäuben durchzuführen, bestimmte Elemente in einer dieser Fraktionen aufzukonzentrieren und die Schlacken durch gezielte Dotierung und Abkühlung in gewünschte Qualitäten zu überführen. Im Bereich von Hochofenschlacken ist dies bereits Gang und Gäbe, in weiten Bereichen der NE-Metallurgie ist das z.T. aber noch neu. An dieser Stelle wird auch die zu erwartende gezielte Rückgewinnung bestimmter Wertstoffe aus Schlacken in mechanischen und hydrometallurgischen Aufbereitungsprozessen sozusagen als Abfallprodukt zu neuen, für den Baubereich evtl. interessanten Mineralikfraktionen führen. Dieser Ansatz wird überall dort erheblich an Bedeutung gewinnen, wo es nicht gelingt, bestimmte Wertstoffe aus Multimaterialanwendungen über mechanische oder hydrometallurgische Aufbereitungsverfahren schon vor dem Hüttenprozess zu trennen und wo dann im pyrometallurgischen Prozess eine Separation in Abhängigkeit von Sauerstoff- und/oder Halogenaffinität in Metallschmelze, Schlacke und Staub erfolgt.

Eine vierte Quelle künftig verfügbarer Mineralikfraktionen könnte aus dem Bereich des Landfill Mining kommen. Seit längerem in der Diskussion, ist das Thema des Deponierückbaus in den letzten Jahren Gegenstand intensiverer Forschung [5, 6, 7] und wird zum Teil bereits in der Praxis durchgeführt [8]. Deponierrückbau wird zwar mittelfristig eher von Fragen einer geänderten Raumplanung bzw. eines alternativen Flächenbedarfs, einer Reduzierung des Gefährdungspotentials etwa in Regionen, die auf Grund veränderter klimatischer Bedingungen zu Überschwemmungsgebieten werden oder von Kapazitäts-, Abdichtungs- oder Nachsorgeproblemen und –kosten getriggert werden. Gleichwohl rückt die Rückgewinnung des enthaltenen Rohstoffpotentials zunehmend ins Blickfeld. Wenn Metallinhalte, Energieträger oder Phosphatreserven gehoben werden sollen, verbleibt am Ende als Hauptmasse im Allgemeinen mehr oder weniger dekontaminierte Mineralik. Auch dieser Stoffstrom stünde nach gezielter Aufbereitung für den Baubereich zur Verfügung.

In den folgenden Abschnitten soll beispielhaft an drei Abfallströmen die Entwicklung neuer Mineralikfraktionen dargestellt werden.

Mineralikfraktionen aus der vertieften rein mechanischen Aufbereitung von Abfällen am Beispiel Shredder-Sand

Eine Reihe von Treibern hat in den letzten Jahrzehnten dazu geführt, dass bestimmte Abfallströme weitaus tiefer aufbereitet werden als dies bis dahin der Fall war. Dies betrifft etwa die Aufbereitung und Verwertung der Inhaltsstoffe von Altfahrzeugen oder Elektroaltgeräten.

Erste Auslöser dieser Entwicklungen waren zunächst steigende Deponierungskosten für die abzulagernden Rückstände. Etwa um die Jahrtausendwende folgten dann rechtliche Vorgaben, die generell höhere Verwertungsquoten, speziell aber auch höhere Recyclingquoten einforderten. So schreiben die europäische Altfahrzeug Richtlinie und die deutsche Altfahrzeug-Verordnung vor, dass ab diesem Jahr, dem Jahr 2015, 95 Masse-% eines Altfahrzeugs wiederverwendet und verwertet und daraus 85 Masse-% wiederverwendet und recycelt bzw. stofflich verwertet werden müssen. Ähnliche Vorgaben gelten etwa für Elektronikschrott, geregelt im Elektro- und Elektronikgerätegesetz. Auch das Kreislaufwirtschaftsgesetz aus dem Jahre 2012 sieht eine Erhöhung von Verwertungs- und Recyclingquoten für weitere Abfälle in näherer

Zukunft vor. Letztlich führt die Zunahme an Wertstoffen, insbesondere NE-Metallinhalten, verbunden mit steigenden Rohstoffpreisen zu einer wirtschaftlichen Triebfeder für eine tiefergehende und vollständigere Ausbeutung solcher „anthropogenen Erze“. All dies führte dazu, dass längere Behandlungsketten entstanden. Einschlägige Veröffentlichungen geben hierzu einen Überblick [9, 10].

Im Altfahrzeugrecycling wird nach einer Schadstoffentfrachtung und der Entnahme noch funktionsfähiger Bauteile in Demontagebetrieben die verbleibende Hauptmasse eines Altfahrzeugs einem Shredderbetrieb zugeführt. An dieser Stelle fließen die Restkarossen mit anderen Abfallströmen wie der sogenannten „weißen Ware“, bestehend aus Haushaltsgroßgeräten wie Waschmaschinen oder Herden, zusammen. Ebenfalls hinzu kommt der sogenannte „leichte Mischschrott“, eine Abfallgruppe, in der sich alte Fahrräder, Fässer, Thermen etc. sammeln. In der Shredderanlage erfolgt nach einer Zerkleinerung die erste grobe Auftrennung des Inputs in drei Stoffgruppen. Die Hauptmasse entfällt auf die wichtigste Zielfraktion des Shredders, den Shredder-Schrott. Dieser Shredder-Schrott, eine hochwertige Stahlschrott-Qualität, wird direkt in Stahlwerken zur Stahlerzeugung eingesetzt. Die kleinste, aber besonders interessante Output-Fraktion des Shredders ist die sogenannte Shredder-Schwerfraktion. Diese enthält neben Mineralik- und Organik-Komponenten bis zu 40 % NE-Metalle. Die Shredder-Schwerfraktion wird in nachgeschalteten Stufen aus Siebung, Wirbelstromscheidung, Dichtetrennung und ggfs. sensorgestützter Sortierung gezielt so aufbereitet, dass die Metallkomponenten > 10 mm wiedergewonnen werden können. Die Rückstände dieses Prozesses können mit der dritten Output-Fraktion des Shredders, der Shredder-Leichtfraktion, gemeinsam der Shredder-Rückstandsaufbereitung zugeführt werden.

In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Verfahrensansätze entwickelt, um diese Shredder-Rückstände weiter zu separieren. Der speziell zur Erreichung der gesetzlichen Quoten entwickelte und am weitesten gehende Prozess ist das Volkswagen-SiCon-Verfahren [11]. Ziel dieses Verfahrens ist eine maximale Rückgewinnung stofflich verwertbarer Fraktionen. Neben vier Fraktionen, die im Wesentlichen aus PVC-freiem Hartkunststoff- und Gummipartikeln („Shredder-Granulat“) bestehen, einer Faserfraktion („Shredder-Flusen“) sowie Eisen- (Fe-Konzentrat), Aluminium- und Kupferkonzentraten (NE-Konzentrate) verbleibt ein Mineralik-reicher Rest, der je nach Aufbereitungstiefe komplett im Kornband < 6 mm

und darin zum größten Teil im Bereich < 1 mm vorliegt. Diese Fraktion wird als „Shredder-Sand“ bezeichnet.

In der ersten Entwicklungsphase des Volkswagen-SiCon-Verfahrens wurden Granulat-, Flusen- und Metallfraktionen soweit konfektioniert, dass sie mittlerweile wirtschaftlich in industrielle Nutzungsprozesse eingeschleust werden. Damit waren die für das Jahr 2006 vorgegebenen gesetzlichen Zwischenziele für zu erreichenden Verwertungs- und Recyclingquoten einzuhalten. In der zweiten Entwicklungsphase wurde nach effizienten Lösungen gesucht, um auch noch den letzten Stoffstrom aus den Shredder-Rückständen weitgehend einer stofflichen Verwertung zuzuführen, die auch den neuen Einschränkungen der Kategorie „Recycling“ genügen würde und die Erreichung der Rückgewinnungs- und Werwertungsziele für das Jahr 2015 sicherstellt.

In Folge wurde gemeinsam von der Volkswagen AG, der SICON GmbH und dem Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal (IFAD) ein weiterführendes Aufbereitungsverfahren entwickelt. Diese hatte zum Ziel, aus dem feinkörnigen, überwiegend mineralischen Rest der vorangegangenen Gewinnungsstufen eine Fraktion zu erzeugen, die zunächst im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung als Eingangsmaterial für die Erzeugung bestimmter Baustoffe geeignet ist. Die sogenannte Rohsand-Fraktion aus dem Volkswagen-SiCon-Verfahren enthält nicht nur den gesamten Mineralik-Bestand des Inputs sondern auch einiges an Organik- und Metallkomponenten im Feinkornbereich < 1 mm, die in den vorlaufenden Verfahrensschritten nicht gewonnen werden konnten.

In einem mehrstufigen Aufbereitungsverfahren wurden verschiedene Metall-Konzentrate und Organik-Fraktionen mittels mechanischer Prozesse abgetrennt. In einer sich anschließenden Laugestufe lässt sich je nach Anforderung des Abnehmers der Restgehalt an speziellen Schwermetallen ebenfalls unter die geforderten Grenzwerte drücken [12]. Die so erzeugbare Mineralikfraktion (hochaufbereiteter Shredder-Sand) wies auch über eine größere Zahl an Versuchsperioden und längeren Untersuchungszeiträumen von mehreren Jahren eine erstaunlich gleichbleibende Zusammensetzung auf. Dies dürfte dem sehr breiten Spektrum an verschiedenen Abfallströmen, die in den Gesamtbehandlungsprozess geführt wurden in Kombination mit der sehr tiefgestaffelten Aufbereitung geschuldet sein.

Die wesentlichen Komponenten dieser Mineralikraktion sind:

- Glas (Scheiben- und Scheinwerferglas von Fahrzeugen, sonstiges Flachglas u.a.)
- durchoxidierte feine Rostpartikel
- Mineralik aus Zementanwendungen (Ausgleichsgewichte aus Waschmaschinen etc.)
- Keramik (verschiedene Quellen)
- produktfremde Anhaftungen (Mineralanteil aus Straßenkehricht und Innenraum-Verschmutzungen, i.W. Quarz)

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Mineralikfraktion.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Mineralikfraktion aus Shredder-Sand (nach [13])

Element	**Angegeben als**	**Anteil in M.-%**
Aluminium	Al_2O_3	4,06
Silizium	SiO_2	72,08
Calcium	CaO	3,75
Magnesium	MgO	1,68
Eisen	Fe_2O_3	10,75
Natrium	Na_2O	4,67
Kalium	K_2O	1,00
Titan	TiO_2	1,18
Sulfat	SO_4^{2-}	0,55
Chlorid	Cl^-	0,05
Glühverlust	Glühverlust	4,7
Kohlenstoff	CO_2	4,05

In Zusammenarbeit des IFAD mit der Arbeitsgruppe Recycling der Professur Werkstoffe des Bauens am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar und dem Fachbereich Baustofftechnologie der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung erfolgte auf dieser Basis die Suche nach geeigneten Absatzkanälen für einen solchen Stoffstrom im Bausektor. Als innovative und hoch-

wertige Einsatzroute für diesen mineralischen Stoffstrom aus Shredder-Sanden bot sich, durch die spezifische Zusammensetzung (s. Abbildung 1) der mineralischen Fraktion, die Erzeugung von Blähgranulaten an. Dazu wird das an der Bauhaus Universität Weimar entwickelte Verfahren zur Erzeugung von Blähgranulaten (leichte Gesteinskörnung) aus heterogenen feinkörnigen Mauerwerksbruch genutzt [3].

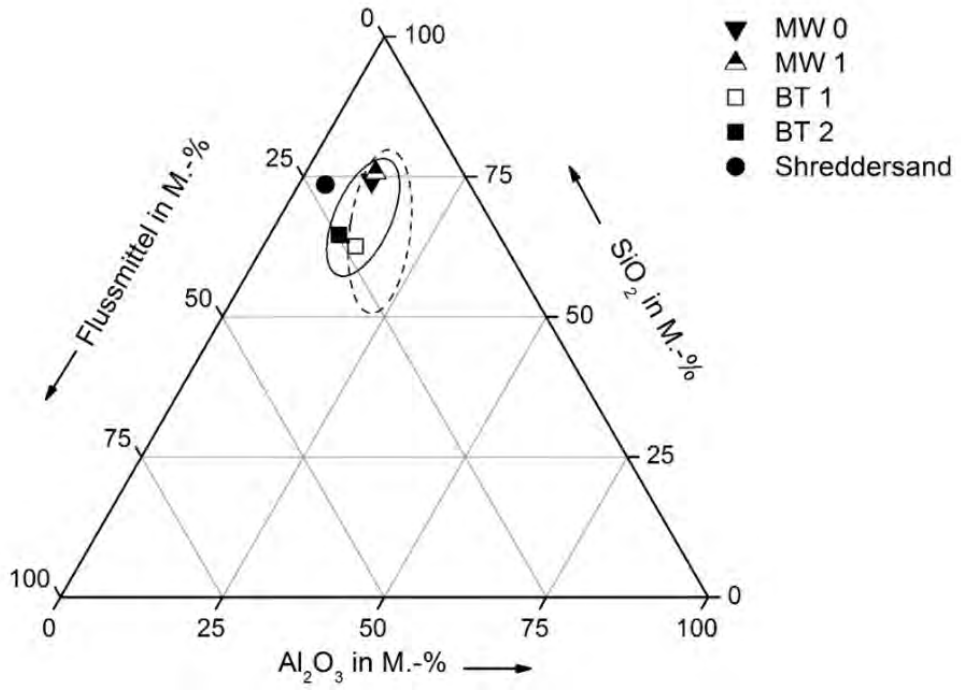


Abbildung 1: Lage der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands (Shreddersand) im Dreistoffsystem Al_2O_3-SiO_2-Flussmittel im Vergleich zu der von Mauerwerkbruch (MW) und handelsüblichen Blähtonrohstoffen (BT) sowie zu den markierten Bereichen für blähfähige Tonrohstoffe nach Riley (gestrichelte Linie) und Wilson (durchgängige Linie) [13]

In einem iterativen Prozess erfolgte im Labor-/Kleintechnikums-Maßstab eine Anpassung beider Verfahrensteile zu einem gesamtheitlich günstigen Ansatz. Um das Material granulieren und thermisch porosieren zu können, müssen neben der chemischen Zusammensetzung auch Voraussetzungen an die Korngröße erfüllt werden. So muss das Material möglichst eine Korngröße um 100 µm aufweisen. Dies kann im vorlaufenden Aufbereitungsprozess gut dargestellt werden.

Unter Zugabe von 3 % SiC-Pulver als Porosierungsmittel und 20 % Wasser gelang eine Granulierung zu einem Grüngranulat, welches anschließend einem Brennprozess unterworfen wurde. Im Gegensatz zu primären Tonrohstoffen, lassen sich stabile gebrannte Granulate bei deutlich niedrigeren Temperaturen erzeugen, was zu einer Energieeinsparung im Brennprozess von rund 10 % führen kann.

Ein Querschnitt durch ein typisches Blähgranulat aus den Versuchen ist in Abbildung 2 zu sehen. Gut erkennbar sind dabei die während des Blähprozesses durch freigesetztes Gas geschaffenen namensgebenden Hohlräume im teilweise geschmolzenen Material.

Abbildung 1: Blähgranulat aus der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands [13]

Dichte und Festigkeitsprüfungen wiesen durchweg positive Ergebnisse auf. Damit würden die aus der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands hergestellten Blähgranulate den Anforderungen an eine leichte Gesteinskörnung für Beton genügen.

Mineralikfraktionen aus der Aufbereitung von Rückständen der Müllverbrennung

In thermischen Abfallbehandlungsanlagen (Müllverbrennungsanlagen/Müllheizkraftwerke, EBS-Kraftwerke) wurden im Jahre 2013 rund 25 Mio. t an Abfällen verbrannt [1]. Ca. 6 Mi. t wurden als Ausbrand wieder ausgetragen. Dieser Ausbrand, häufig als MVA-Schlacke bezeichnet, besteht aus Asche- und Schlacken-partikeln, unveränderten Mineralik-Komponenten wie Ziegel-, Beton- oder Glasbruchstücken, Grob-Metall und unverbrannten aber brennbaren Resten.

Stand der Technik in der Aufbereitung dieses Ausbrands ist die Abtrennung und Rückführung von Unverbranntem in die Verbrennungsanlagen, die Gewinnung von Grob-Metall > 6 mm und die Abscheidung relativ sauberer Mineralik-Grobfraktionen > 6 mm für Straßen-, Landschafts- und Deponiebau. Die Feinfraktion < 6 mm wird und wurde großenteils einer Deponie zugeführt. In Österreich finden derzeit Entwicklungen zur Separation von Glasscherben aus Gesamtmatrix statt [14].

Aufgrund der Zunahme an NE-Metall-Inhalten auch und in immer größerem Maße in der feinen Körnung, die ganz wesentlich von Schlacke- und Aschepartikeln dominiert wird, sind zunehmend Aufbereitungsverfahren in der Entwicklung und schon zu Teilen implementiert, die in den Feinkornbereich vorstoßen [15]. Das dafür notwendige Instrumentarium wurde durch die Entwicklung neuartiger Zerkleinerungstechnologien [16], Siebsysteme oder Wirbelstromscheider geschaffen.

Da der größte Teil der Abfallverbrennung auf Rostfeuerungsanlagen stattfindet, sind Verfahrensentwicklungen insbesondere für den Austrag solcher Systeme durchgeführt worden. Eingehende Untersuchungen fanden am Austrag sogenannter Trockenentschlacker statt. Diese Technologie wird allerdings vorwiegend in der Schweiz eingesetzt. In Deutschland dagegen herrscht die Nassentschlackungstechnologie vor, bei der die Verbrennungsrückstände über ein Wasserbad aus dem Brennraum ausgetragen werden. Die Entwicklungen zur Aufbereitung von MVA-Rückständen im Feinkornbereich fokussieren sich daher hier auf den Austrag der Nassentschlacker. Mittlerweile ist es gelungen, bis in den Bereich weniger hundert µm trockenmechanische Aufbereitungsverfahren zu entwickeln, die insbesondere die Rückgewinnung von Kupfer aber auch Aluminium aus dem Feinkornbereich ermöglichen. Nassmechanische Aufbereitungsansätze erlauben noch höhere Rückgewinnungsquoten, da sie in noch feinere Kornbänder vorstoßen. Letztlich

konnte in einer dritten Stufe durch Laugung eine weitestgehende Entfernung einer Reihe von restlichen Schwermetall-Inhalten erreicht werden [15].

Diese Ansätze gewinnen an Bedeutung, da durch Miniaturisierung und weitgehende Durchdringung elektronischer Komponenten immer mehr Kupfer und künftig wohl auch Edelmetall, insbesondere Silber in den gemischten Siedlungsabfall und damit in die Verbrennungsanlagen gelangen. Gerade im Feinkorn des Ausbrandes, der Aschen- und Schlackenfraktion steigen die Gehalte stetig und haben mittlerweile die Gehaltsgrenzen überschritten, bei denen Kupfererze als abbauwürdig gelten. Ein großer Teil der Metalle bleiben nicht unverändert sondern werden ganz oder teilweise oxidiert, schmelzen auf und werden in andere Phasen umgesetzt. Häufig zu finden ist in den Schlackepartikeln metallisches Kupfer, welches sich an Eisen-Eisenoxidphasen abgeschieden (zementiert) hat und von Schlackenkomponenten umgeben ist (Abbildung 3).

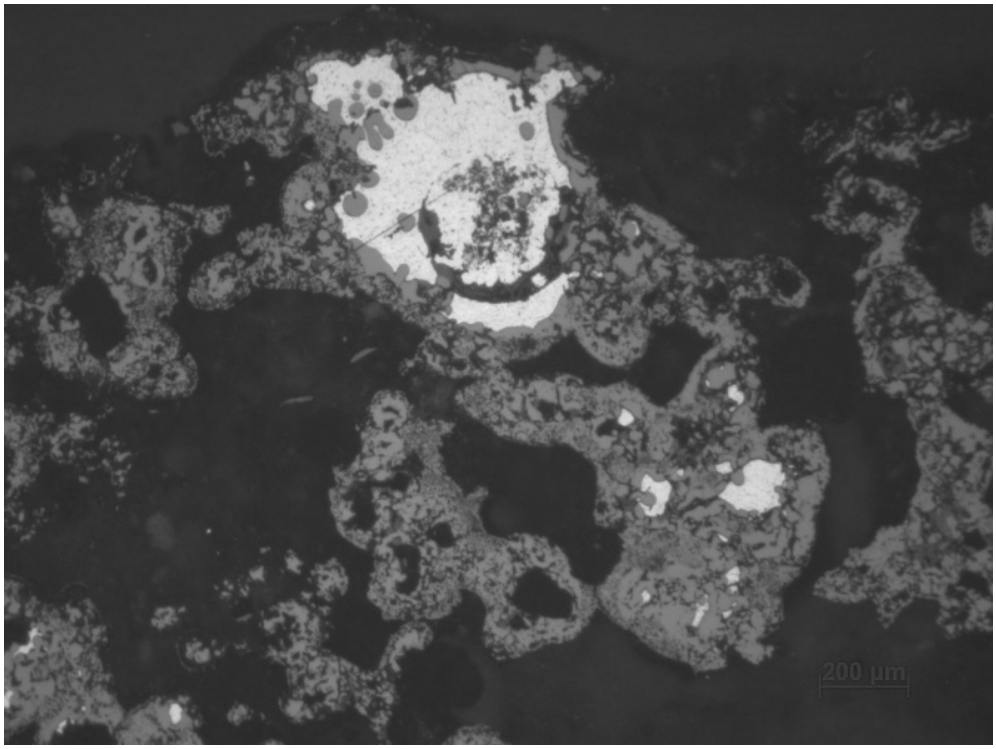


Abbildung 3: Kupferpartikel (hier hellgrau), umkrustet und intrudiert von oxidischen Eisenphasen (mittelgrau) in silikatischer Matrix (dunkelgrau und schwarz), Auflichtaufnahme an poliertem Dünnschliff, Öl- Immersion [15]

Noch werden solche Wertstoffe nicht zurück gewonnen. Nach Studien von Prognos [17] aus dem Jahre 2010 gehen derzeit auf diese Weise allein in Deutschland rund 17.000 t Kupfer jedes Jahr verloren. Die aktuellen Entwicklungen zeigen aber, dass hier mit deutlichen Änderungen zu rechnen ist. Demzufolge werden künftig größere Mengen Metall-entfrachteter Mineralik zur Verfügung stehen. Aus wirtschaftlichen Erwägungen steht die Rückgewinnung von Kupfer und Edelmetallen im Fokus doch auch ein nennenswerter Anteil an Aluminium-Metall kann ausgebracht werden. Erstaunlich ist, dass auch im sehr feinen Kornbereich Aluminium in der oxidierenden Atmosphäre der Verbrennungsanlage nicht vollständig verbrannt wird. Offenbar schmelzen eingetragen Aluminiumfolien auf und führen zu einer Abscheidung von Aluminium-Tröpfchen in und im Umfeld der Schlackenpartikel.

Bislang können noch keine hinreichend fundierten Aussagen über die Unterschiede von Aschepartikeln (oxidiert aber nicht aufgeschmolzen) und Schlackenpartikeln bezüglich ihrer mineralogischen Zusammensetzung und der Metallphasen gemacht werden. Dies hätte ohnehin vermutlich nur begrenzten Nutzen, da eine Separation von Schlackenpartikeln gegen Aschepartikel technisch kaum realisierbar sein dürfte. Die wichtigsten identifizierten Mineralphasen der Mineralik sind Quarz, Silikate, Anhydrit, z.T. noch karbonatische sowie entsäuerte Calcium-Phasen, Ettringit und Eisenoxide.

Pauschal ist erkennbar, dass sich Mineralik-Fraktionen erzeugen lassen, die über eine große Zahl verschiedener Provenienzen, also der Herkunft aus unterschiedlichen Verbrennungsanlagen aus verschiedenen Teilen Deutschlands und über längere Zeiträume hinweg, eine ziemlich gleichbleibende Zusammensetzung aufweisen. Das CaO-Al_2O_3-SiO_2 -Verhältnis ist so beschaffen, dass ein Einsatz dieses Materials als Rohmehl-Ersatz- bzw. Zuschlagstoff in der Zementproduktion durchaus interessant sein könnte. Schlecht entfernbaren geringfügig erhöhten Bleigehalten steht als großer Vorteil gegenüber, dass die Calciumträger des MVA-Eintrags nun mindestens teilweise als entsäuerter Kalk vorliegen und insofern die CO_2-Bilanz des Zementherstellungsprozesses verbessern können.

In Abhängigkeit von der Prozessführung könnte auch ein Teil der kleinen metallischen Aluminium-partikel in der entsprechend vorbereiteten Fraktion belassen werden, allerdings sinnvoller Weise nur bei rein trockenmechanischer Aufbereitung. Dieses Aluminium kann dann seinerseits als Blähmittel in der Folgeanwendung genutzt werden, da die Partikel bei Kontakt mit Wasser ebenso wie Branntkalk unter

Wasserstoffentwicklung oxidieren bzw. umgesetzt werden. Ein entsprechender Schaumbildungseffekt ist selbst bei MVA-Schlacken zu beobachten, die über einen Nassentschlacker abgezogen, längere Zeit abgelagert und danach grob aufbereitet wurden. Die zu beobachtende Gasbildung, ausgehend von Aluminiumpartikeln ist bei trockener Feinzerkleinerung und anschließendem Eintrag in Wasser zu beobachten.

Untersuchungen zum Einsatz des intensiv aufbereiteten Mineralik-Feinkorns aus MVA-Schlacken stehen noch an.

Mineralikfraktionen aus der Aufbereitung von metallurgischen Schlacken

Pyrometallurgische Prozesse bieten die Chance, neben der Erzeugung von Metallschmelzen zielgerichtet Schlacken herzustellen, die als Bauzuschlagstoffe oder direkt als Baustoffe hervorragende Eigenschaften haben können. Die Ansätze zur Beeinflussung von Hochofenschlacke zur Erzeugung eines direkt als Zement ein- oder zusetzbaren Hüttensandes bzw. Straßenbausteins lassen sich auch auf andere metallurgische Prozesse übertragen. Zwar sind die erzeugbaren Massenströme dort weit geringer, es können aber sehr interessante Nischen besetzt werden. Einfluss kann genommen werden durch den Zusatz von Schlackenbildnern, die Temperaturführung, die Gasführung, das Oxidationsmilieu und den Abkühlungsprozess. Gegebenenfalls kann die Schlacke auch in einem separaten Schlackenkonverter z.B. durch Dotierung mit Zusatzstoffen, die den primären metallurgischen Prozess stören könnten, weiter verarbeitet werden.

Ein interessantes Beispiel hierzu liefert die pyrometallurgische Verarbeitung von Lithium Ionen Batterien. Die Masse an Gerätebatterien des Typs Lithium-Ionen-Akkumulator wächst weltweit stetig und deutlich an. Hinzu kommen mit gewisser Verzögerung nach Markteinführung Lithium-Ionen-Traktionsbatterien als Akkumulatoren der Elektromobilität. Zur Verwertung dieses Batterietyps wurden verschiedene Verfahrensansätze entwickelt. Der erste großtechnische Ansatz entstand durch die Firma UMICORE, wobei in einem pyrometallurgischen Prozess (Abbildung 4) gezielt eine Trennung zwischen einer Schwermetall-Schmelze, einer Schlacken- und einer Staubphase herbeigeführt wird.

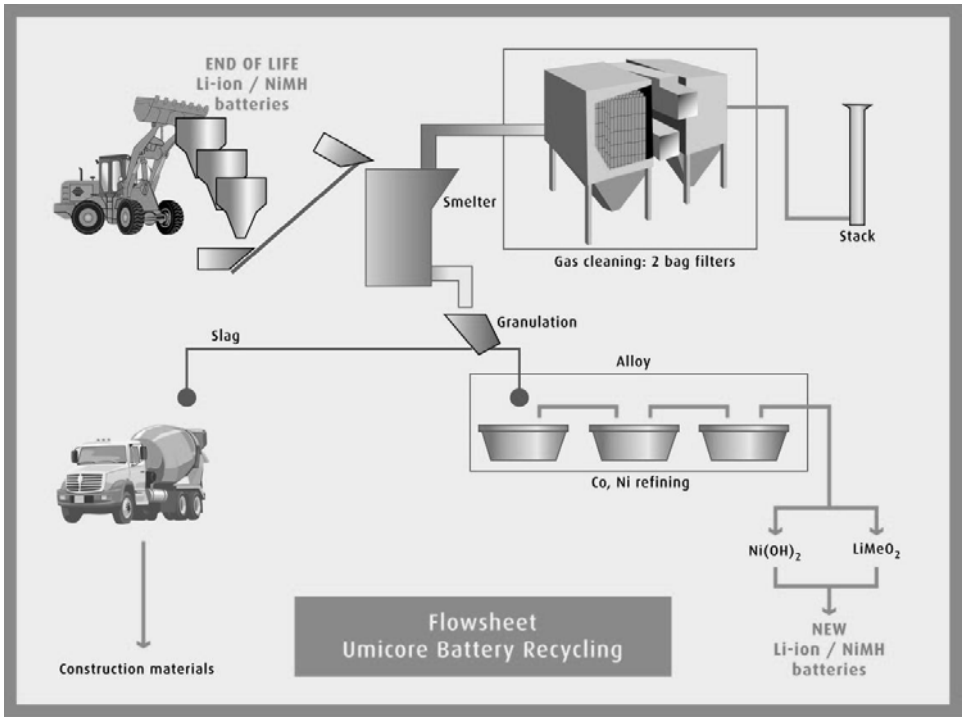


Abbildung 4: Fließbild Umicore Battery Recycling Process für End of Life Batterien [18]

Im ersten Ansatz ging es um die effiziente Rückgewinnung von Metallen wie Cobalt, Nickel und Kupfer. Im Rahmen der Weiterentwicklung des Prozesses konnte eine Schlacke erzeugt werden, die faktisch frei von diesen Schwermetallen aber auch störenden leichter flüchtigen Bestandteilen wie Fluor, Cadmium oder Silber ist [19]. Während erstere nahezu komplett in der Metallschmelze gehalten werden können, lassen sich letztere quantitativ in die Staubphase austreiben.

Die Hauptbestandteile der Schlacke bestehen im Wesentlichen aus CaO, Al_2O_3 und SiO_2. In diese Schlacke ist das Lithium der Batterien eingebunden. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Schlackenstruktur und damit die gezielte Weiteraufbereitbarkeit und Nutzbarkeit bereits durch geringfügige Verschiebungen im CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2-Verhältnis deutlich beeinflussen lassen.

Ab einer bestimmten Aluminiumkonzentration in der Schlackenschmelze wird Lithium nahezu quantitativ in der Phase $LiAlO_2$ gebunden, welche auch bei moderaten Abkühlraten eine deutliche Kristallbildung zeigt (Abbildung 5). Diese Kristalle werden von einer CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2-Matrix umgeben.

Ziel der seinerzeitigen Untersuchungen war es, eine Rückgewinnung von Lithium aus der Schlacke durch nachgeschaltete Aufbereitungsprozesse zu ermöglichen. Bei geeigneten Inputströmen des pyrometallurgischen Prozesses und einer entsprechenden Schlackenbeeinflussung konnte das Lithiumaluminat mittels Flotation aus der erkalteten und aufgemahlenen Schlacke gewonnen werden.

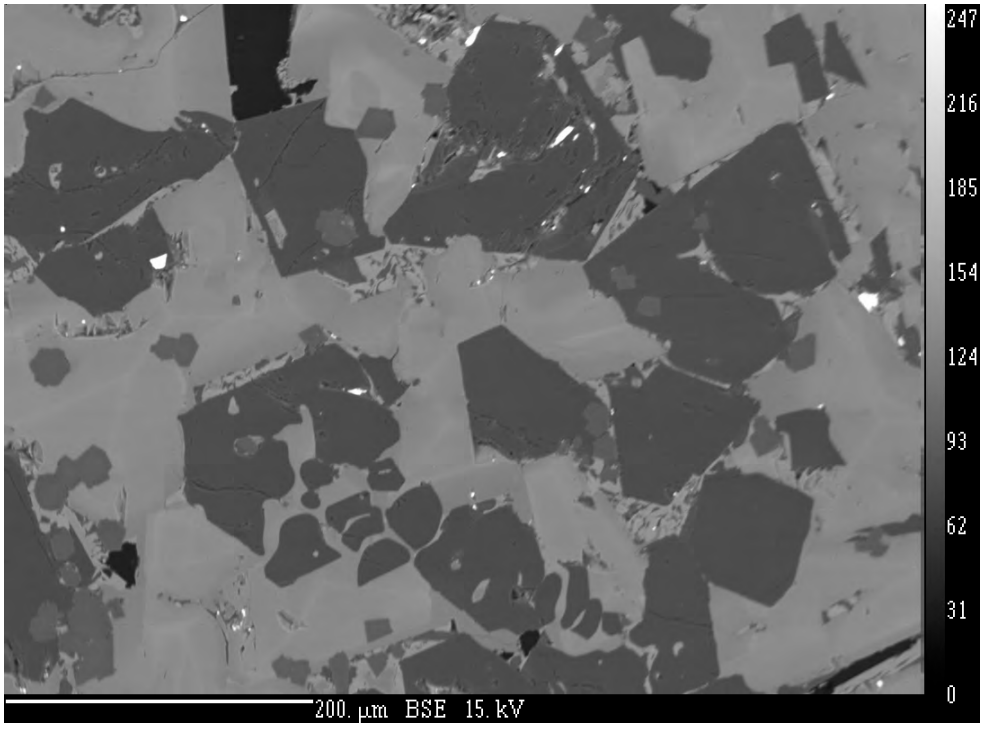


Abbildung 5: Rückstreuelektronenbild einer Schlacke aus dem Umicore Battery Recycling Process mit erhöhten Aluminiumgehalten. Dunkelgraue Kristalle aus Lithiumaluminat sind eingebettet in eine hellere silikatische Matrix

Erkennbar war jedoch auch, dass für die zielgerichtete Erzeugung von Schlacken für spezielle bautechnische Einsätze die Mechanismen ähnlich steuerbar sind. Für die Herstellung schnell abbindender Zemente werden häufig gezielt Lithiumsalze in der Klinkerproduktion eingesetzt. Sind wie im vorliegenden Fall bereits Lithium-haltige Schlacken gegeben, können die Schlackenstruktur und der Phasenaufbau bei Bedarf auch entsprechend in die andere Richtung angepasst werden. Bei einer relativ geringfügigen Verschiebung des Al_2O_3-SiO_2 –Verhältnisses in Richtung SiO_2 geht die Bildung von Lithiumaluminat zu Gunsten einer diffusen Verteilung des Lithiums in der silikatischen Matrix drastisch zurück. Die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse sind derzeit Gegenstand der Forschung an einer Reihe anderer Schlackensysteme.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Durchdringung des Marktes mit immer komplexeren Produkten, die aus einer Vielzahl an Wertstoffen aufgebaut sind, führt bei zunehmendem Druck auf den Rohstoffmarkt zu umfänglicheren Aufbereitungs- und Recyclingprozessen. Mechanische, hydrometallurgische und pyrometallurgische Verfahrensschritte und weiterentwickelte thermische Abfallbehandlungsverfahren werden dabei zunehmend vernetzt. Zusätzlich geht der Trend zur Aufbereitung auch immer feinerer Körnung.

Nach Abtrennung bestimmter Zielwertstoffe, die häufig von NE-Metallen gebildet werden, verbleibt oft als Hauptmasse ein mineralischer Rückstand. Dieser rückt auf Grund knapper oder teurer werdender Ablagerungskapazitäten und Vorgaben zur Erzielung höherer Recyclingquoten in den Fokus. Ergänzende Schritte erlauben es, die Behandlungsprozesse so auszubauen, dass große Teile der Mineralik in verwertbare Fraktionen überführt werden können.

Je nach Ausgangsmaterial und Behandlungsprozess fallen Mineralikfraktionen an, die für den Baubereich zur Verfügung stehen können. Zielfelder könnten dabei u.a. folgende Bereiche sein:

- Rohmehlersatz- bzw. -zusatzstoffe in der Klinkerproduktion insbesondere aus thermisch vorbehandelten CaO-haltigen Rückständen (CO_2-Reduktion durch Nutzung entsäuerter Kalkträger)
- Klinkerzusatzstoff insbesondere aus Schlacken metallurgischer Prozesse (Erzeugung spezieller Qualitäten mit erwünschten Zuschlägen)
- Vormaterial zu Erzeugung von Blähgranulat speziell mit Kompositionen, die eine Reduktion des Energie- oder Blähmitteleinsatzes erlauben
- Vormaterial zur Herstellung von Glasbausteinen oder Glaswolle aus gezielt abgetrennten Glasfraktionen, die nicht in die Hohl- oder Flachglasproduktion gehen sollen/können
- Straßen- und Wasserbau-geeignete Materialien aus erweiterten und angepassten Schlackenbildungsprozessen der Metallurgie
- Landschaftsbau-geeignete Materialien

Literatur

[1] aktuelle Internetseite des statistischen Bundesamtes (Mai 2015): www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Abfallwirtschaft/Tabellen/TabellenAbfallentsorgungsanlagen.htmltschland

[2] Mineralische Bauabfälle Monitoring 2008, Bericht zum Aufkommen und zum Verbleib mineralischer Bauabfälle im Jahr 2008, Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V. Berlin 2011

[3] Schnell, A., Müller, A., Rübner, K., Ludwig, H.M.: Mineralische Bauabfälle als Rohstoff für die Herstellung leichter Gesteinskörnungen, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 5, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2012, S. 469 - 494

[4] Dahlmann, P., Endemann, G., Fandrich, R., Kesseler, K., Motz, H.: Zur Bedeutung der Stahlwerksschlacke als Sekundärbaustoff und Rohstoffpotential, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 5, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2012, S. 785 - 796

[5] Gäth, S., Nispel, J.: Rohstoffpotentiale in anthropogenen Lagerstätten am Beispiel der Untersuchung des Rohstoffpotentials von Deponien, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 6, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2013, S. 109 - 116

[6] Breitenstein, B., Gesamtkonzept zur Ressourcennutzung beim Deponie-rückbau: 19. Tagung Siedlungsabfallwirtschaft, Magdeburg, 17-18.09 2014. Veröffentlicht in: Kreislaufwirtschaft 2.0, Hrsg.: H. Haase, LOGiSCH

[7] Wolfsberger, T., Höllen, D. Sarc, R., Pomber, R., Zöscher, A., Landfill Mining – Cas Study: Rohstoffpotential einer steirischen Massenabfalldeponie, in: Tagungsband zur 12. DepoTech-Konferenz, 4. – 7. 11. 2014, Leoben, Österreich, Abfallverwertungstechnik & Abfallwirtschaft Eigenverlag, S. 579 – 584

[8] Steiner, M., Fuchs, M., Rottler, M.: Two Case Studies on Landfill Mining: Kössen (Austria), Bishkek (Kyrgyzstan), in: Tagungsband zur 12. DepoTech-Konferenz, 4. – 7. 11. 2014, Leoben, Österreich, Abfallverwertungstechnik & Abfallwirtschaft Eigenverlag, S. 585 – 586

[9] Goldmann, D.: Stand der Altfahrzeugverwertung - Entwicklungen der letzten zwanzig Jahre und Perspektiven für die Zukunft, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 2, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2009, S. 471-490

[10] Schmid, D., Zur-Lage, L.: Perspektiven für das Recycling von Altfahrzeugen – moderne Fahrzeuge und angepasste Recyclingverfahren, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 7, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2014, S. 105 - 126

[11] Goldmann, D.: Erzeugung verwertbarer Stoffströme mit dem Volkswagen-SiCon-Verfahren, in: Thomé-Kozmiensky et al. (ed.): „Produktverantwortung“, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2007, S. 389-395

[12] Duwe, C., Goldmann, D.: Stand der Forschung zur Aufbereitung von Shredder-Sanden, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 5, Hrsg. K.-J. Thome-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2012, S. 495 - 506

[13] Duwe, C., Schnell, A., Rübner, K.: Recycling-Baustoffe aus Shredder-Sanden, Fachtagung Recycling R'13, 19.-20.09.2013, Paper online veröffentlicht (http://www.abw-recycling.de/r13/Duwe_TUC_Shredder-Sande_R13.pdf)

[14] Hauer, W., Zerz, H.J., Schöner, H.: Abtrennung und Verwertung von Glas aus Wirbelschicht- Bettasche, in: Tagungsband zur 12. DepoTech-Konferenz, 4. – 7. 11. 2014, Leoben, Österreich, Abfallverwertungstechnik & Abfallwirtschaft Eigenverlag, S. 393 - 398

[15] Breitenstein, B., Goldmann, D., Heitmann, B.: NE-Metallrückgewinnung aus Abfallverbrennungs- schlacken unterschiedlicher Herkunft, in: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, Bd. 2, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, TK-Verlag, Neuruppin 2015, S. 255 - 270

[16] Weh, A.: Effiziente Metallrückgewinnung aus Kehrichtverbrennungsasche mittels Hochspannungsimpulsverfahren, , in: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, Bd. 2, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, TK-Verlag, Neuruppin 2015, S. 167 - 191

[17] http://www.prognos.com/fileadmin/pdf/publikationsdatenbank/UBA_Endbericht.pdf

[18] http://www.batteryrecycling.umicore.com/UBR/media/UmicoreTechnology.pdf

[19] Elwert, T., Goldmann, D., Schirmer, T., Strauss, K.: Recycling von Li-Ionen-Traktionsbatterien – Das Projekt LiBRi, in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 5, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, Neuruppin 2012, S. 679 – 690

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann daniel.goldmann@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
IFAD Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling
Walther-Nernst-Straße 9
38678 Clausthal-Zellerfeld

Newlands, K.C. and Macphee, D.E.

The early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses and their implications for SCM reactivity in cement systems

1. Introduction

Society's reliance on the conveniences of a modern built infrastructure and the rate of economic growth in developing countries has placed great demands on building materials, and in particular, concrete, which is already the world's most widely produced construction material at around 10 cubic kilometres per year. The corresponding demand on global cement manufacture is equally great yet each tonne of Portland cement produces around 0.83 tonnes of CO_2 to the atmosphere [1]. With the impact of CO_2 on global climate change now being widely recognised, the need for higher efficiencies in the use of Portland cement is as important as the identification of new, alternative cementitious binders. For decades, Portland cements have been diluted with supplementary cementitious materials (SCMs), predominantly blast furnace slag and coal combustion fly ashes, to deliver binders with equivalent or better long term strength development and durability but the slower development of strength in these blended systems has focussed attention on SCM reactivity.

The paper focusses on the reactivity of glassy aluminosilicates and specifically on their short term dissolution characteristics. Historically, reactivity, particularly of blastfurnace slags has been correlated with glass content and composition, sometimes in terms of the latter, being expressed as a hydraulic index. Various forms of these have been presented in a review by Pal *et al.* [2], an example of which is given by

$$HI = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

There is a good basis for this approach if one considers the 'structure forming' and 'structure modifying' constituents of the glass. In aluminosilicate glasses, the acidic aluminate and silicate-based network formers consist of tetrahedrally co-ordinated Al^{3+} and Si^{4+} ions respectively in a largely polymerised, oxidic network. Where the connectivity in the polymerised system is disrupted, terminal or non-bridging oxygens (NBOs) provide an electron density distribution which forms an ionic association with the network modifiers, e.g. calcium, magnesium, etc. Sites for dissolution in a polar (aqueous) activator are likely to be in these regions and indeed, present the basis for a 'leaching' model for glass dissolution. This will be discussed in more detail later. Such a view is consistent with the hydraulic index expressed above, indicating higher reactivity in glasses with higher basic oxide content.

Further, by considering the implications of electron density polarisation in the covalent bonding of the network, dissolution by hydrolysis of the network itself can be considered. In tetrahedral coordination, Si^{4+} has a charge to ion radius ratio (Z/r) more than twice that of Al^{3+} (Al^{3+} has a radius of 0.39 nm and Si^{4+} of 0.26 nm), it is correspondingly more acidic and will polarise more strongly the electron density on its neighbouring oxide [3]. Consequently the Al-O bond will be hydrolysed more easily in a

Si-O-Al linkage, as is confirmed by a*b initio* calculations [4]. This has more significance to reactivity because Moesgaard *et al* [5] showed that the distribution of Al and Si in aluminosilicate glasses was heterogeneous at the nano-dimensional level, with more active regions rich in highly polymerized AlO_4 and SiO_4 units and other, less active regions rich in highly depolymerized SiO_4 units. Clearly, there are a number of factors to consider in determining the reaction kinetics of a hydrating glass surface.

1.1 Glass dissolution

Geochemists study the weathering of minerals e.g. feldspars, which govern soil fertility and CO_2 transport and sequestration, amongst other important environmental issues [6]. The nuclear industry is interested in the long-term behaviour of glasses used to incorporate high level, heat generating radioactive waste for deep geological disposal [7] as well as the reactions of SCMs used in cements used for low and intermediate level waste management, also of interest in the construction sector. A review of the literature on glass dissolution shows that most of the mechanisms involved in glass dissolution appear to be similar for all silicate glasses, including basaltic glass, obsidian, borosilicate glass, and soda-lime glass [7-14] and have been divided into five stages (Figure 1) reflecting the fundamental chemical properties discussed above.

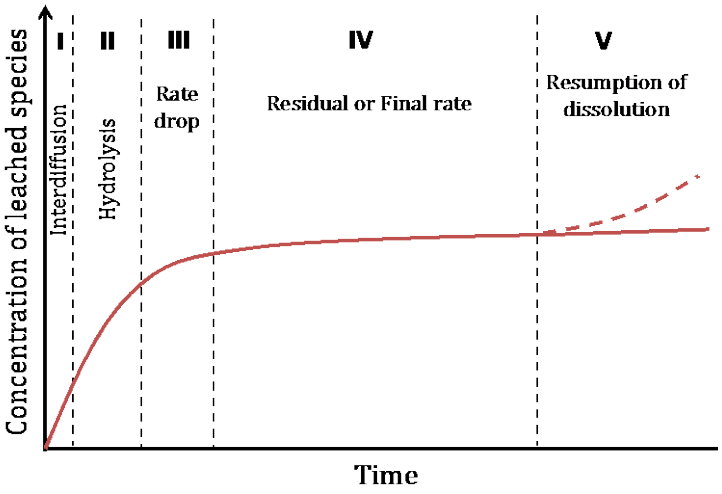


Fig. 1: The time-dependent stages of glass dissolution expressed as a concentration of leached species

Stage I – Interdiffusion and ion-exchange reactions between solution species (H^+, Na^+, K^+, H_3O^+, H_2O, OH^-) and alkali network modifiers present in the glass and shown experimentally [e.g. 15,16].

$$\equiv Si - O - Ca + H_2O \rightarrow \equiv Si - OH + Ca^{2+} + OH^- \qquad (i)$$

$$\equiv Si - O - Ca + NaOH \rightarrow \equiv Si - O - Na + Ca^{2+} + OH^- \qquad (ii)$$

Ion exchange leads to the creation of an alkali depleted layer (the leached layer) and to an increase in pH in the surrounding solution.

Stage II – The increase in solution pH supports network hydrolysis (iii) and releases silicate and aluminate species to solution (iv) [17, 13].

$$\equiv Si - O - Si + H_2O \rightarrow \equiv Si - OH + HO - Si \equiv \quad (iii)$$

$$\equiv Si - OH + OH^- \rightarrow \rightarrow Si\,(OH)_4 \quad (iv)$$

This is the main mechanism responsible for the initial dissolution rate, which depends on the nucleophilic character of water and is thus favoured in basic solutions.

Stage III – The increased concentration of dissolved species to solution cause the following rate drop either by saturating the solution and thus decreasing further dissolution or by precipitating a protective gel-layer or indeed by a combination of both [7]. Silanol groups created during the hydrolysis reactions are active sites for network repolymerization under suitable conditions (reduced pH) and can result in a total restructuring of the glass network (*v*), and the elimination of ion-exchange sites [14].

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \rightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \quad (v)$$

Stage IV – A residual or final rate is reached in which the glass continues to dissolve at a lower steady rate with hydrolysis and condensation mechanisms still taking place.

Stage V – Resumption of dissolution may occur at a later stage and at a faster rate due to the dissolution of any formed secondary phase on the glass surface [18-20].

Clearly, the processes described are expected to modify the properties at the glass-solution interface, such as is indicated in Stage III, and the reabsorption of dissolved species needs also to be considered as surface chemistry changes. The timescales over which this arises must be important, as these changes may impact on how quickly pH, for example, will influence network dissolution or the nature and extent of the interaction between dissolved species and the charged surface. Any of these can subsequently influence the on-going reactivity of the glass, which, in the cement chemistry context, is of importance in optimising SCM utilisation. Glass dissolution studies, particularly in geochemistry, are typically long term, with earliest sampling of the test glass-solution system being in the order of hours. This paper describes a series of glass-activator solution studies in which changes to the aqueous and solid surface composition are recorded from the first minutes of reactivity in a custom reactor designed to minimise interferences from phases precipitated on the surface due to solution saturation.

2. Experimental

Synthetic BFS1 glass of composition 41.98 ± 1.03 SiO_2, 17.37 ± 1.75 Al_2O_3 and 40.66 ± 0.34 CaO mol%, was prepared by firing mixtures of $CaCO_3$, Al_2O_3 and SiO_2 in appropriate molar proportions at 1550°C and quenching the melt on a brass plate. The glass was ground to particles sizes of approx. 100 µm; Table 1 summarises further characteristics. BFS1 was cleaned in acetone and dried at 60°C before 0.1 g was introduced to a reactor with an activator solution of either H_2O, NaOH, KOH or $Ca(OH)_2$ to provide a liquid to solid ratio of

Tab. 1: BFS1 glass characteristics

Size (µm)	110.7
SA ($m^2.g^{-1}$)	0.042
NBO/T	0.61
Al-O-Si	3.30
Si-O-Si	0.69
T_g (K)	1160

10,000. The solid was retained in a plastic mesh basket suspended into the volume of the reactor above a magnetic stirrer rotating at 700 rpm. The internal volume was protected against intrusion of air by continuous purging with a slow stream of nitrogen. An integrated sampling system enabled recovery of the liquid periodically from 5 minutes to 3 hours after initial mixing. Solutions were filtered through a 0.2 µm porosity filter and acidified with 1% HNO_3. An equivalent volume of liquid activator was replaced after each sample was withdrawn. The solid sample was removed at the end of each experiment in order to maintain a constant SA/V, washed with water and the reaction stopped with isopropanol. Solution analyses were undertaken with a Microwave Plasma – Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) using matrix matched standard solutions. Solid surface analyses were undertaken by X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) and Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). XPS measurements were performed using Monochromatic Al Kα X-rays and data extracted from the spectra via peak fitting using CasaXPS software and a Kratos Library. Shirley background was assumed in all cases and spectra were corrected for charging effects using the adventitious C 1s peak at 284.8 eV. Surface spectra were recorded using TOF-SIMS with a Cs^+ sputter gun and a flood gun to reduce surface charge build up. Due to the lack of an appropriate standard, elemental counts are reported as a percentage of the total secondary ions emitted. Some additional analyses were undertaken by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS).

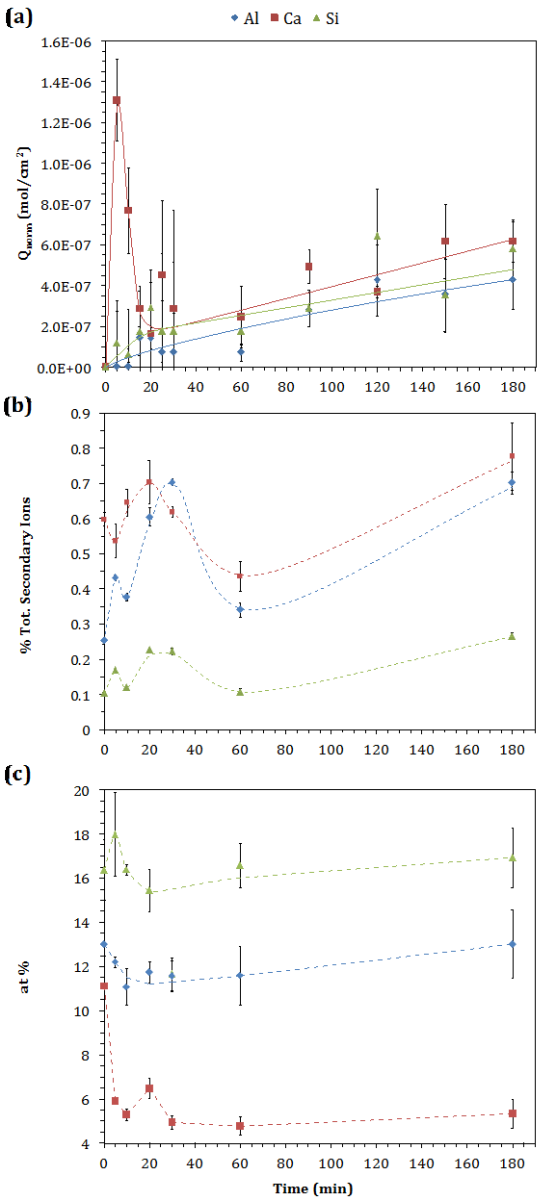


Fig. 2: (a) Release of Al, Ca and Si (mol/cm^2 glass) vs. time (min) for BFS1 exposed to H_2O at l/s 10,000; (b) TOF-SIMS profile and (c) XPS profile for BFS1 exposed to H_2O for periods up to 3 h.

3. Results and Discussion

Results for the system BFS1-H_2O are shown in Figure 2. The variation in the normalised analytical concentrations of a specific ion (Q_x, mol/cm^2) in relation to specific surface area (SSA, cm^2/g), sample mass (m, g), volume of solution used (V_{soln}, L) and molar cation fraction in the glass (x_i) [9], given by

$$Q_x = (C_x V_{soln})/(SSA.m.x_i),$$

is presented in Figure 2 (a). The Al and Si profiles are characterised by a gradual increase in aqueous concentration with time, achieving a constant gradient after about 2000s, the Al concentration being lower than that of Si. In contrast, the Ca profile shows an apparent peak in the first 1000s. In fact, it is not clear where the maximum is as the highest concentration is recorded at the first sampling (300s); the initial flux of Ca from the glass appears to be relatively sudden. After this time, there is a drop in aqueous Ca before a gradual increase is observed. At this point, Ca, Al and Si species are monotonously increasing in concentration in what is assumed to be a steady state dissolution regime (comparable with [9]). The same profile persisted across the range of glass-activator systems studied. With only a few exceptions, this short-term feature has not been typically reported in glass dissolution studies.

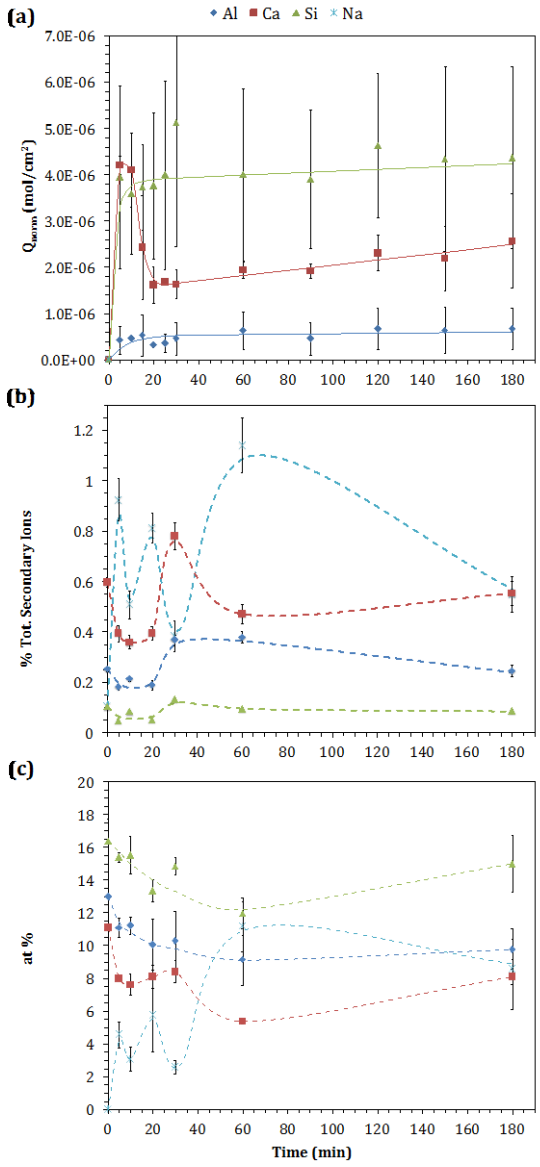


Fig. 3: (a) Release of Al, Ca and Si (mol/cm^2 glass) vs. time (min) for BFS1 exposed to 0.1 M NaOH at l/s 10,000; (b) TOF-SIMS profile and (c) XPS profile for BFS1 exposed to 0.1 M NaOH for periods up to 3 h.

Although the experimental conditions were designed to avoid precipitation, the rapid decline in Ca concentration in the first minutes of dissolution seems to be attributable to the precipitation or adsorption/reabsorption of Ca. These aqueous phase composition trends observed for BFS1-H_2O are reproduced for BFS1 in NaOH solutions (1 mM and 0.1M (Figure 3(a)) and KOH solutions (1mM and 0.1M) as well, although the absolute Q_x values vary. In

fact, they are also supported to some extent by the solid surface concentration profiles (Figures 2 and 3; (b) and (c)), which are largely complementary.

In general, XPS and TOF-SIMS showed comparable trends, but at different concentration levels. This relates to the different penetration depths achievable with the different techniques; XPS to between 3 and 10 nm and TOF-SIMS to around 1.5 nm [21]. This penetration depth differentiation offers important insights into what is happening at the near surface of the glass.

It is convenient to utilise the compositional data from the different techniques in comparison with each other and with that of the pristine glass (Figures 4 and 5). Near surface (1.5 nm) analyses by TOF-SIMS (Figures 4 (b) and 5 (b)) show Al- and Ca-enrichment compared to the pristine glass, whereas XPS data (Figures 4 (a) and 5 (a)), which extends deeper into the 'leached' layer, show Si enrichment. Despite the increased scatter, such data would be consistent with the possibility for favoured hydrolysis of Al-O bonds in the Al-O-Si network, perhaps even from the Al-O-Si–rich regions identified by Moesgaard [5], leading to the short range migration of Al to the surface.

The surface enrichment of Al and Ca measured by TOF-SIMS in H_2O *and* NaOH activators suggest the formation of a Ca-modified 'aluminosilicate'. It would seem unlikely that the same chemistry is evident under both conditions. At near-neutral pH, re-condensation of Al-O-Si linkages is possible [22] which would provide a surface for Ca adsorption but the tendency for this at high pH (>12) is reduced [23]. However, the activity of Ca is enhanced at high pH [24] and its role in co-ordinating surface complexation should be considered, perhaps in the formation of C-A-S-H gel (or in providing a bridging link between negatively charged polyhedra). In fact, the surface excess of Ca is even higher in the alkaline system, which may support the latter concept.

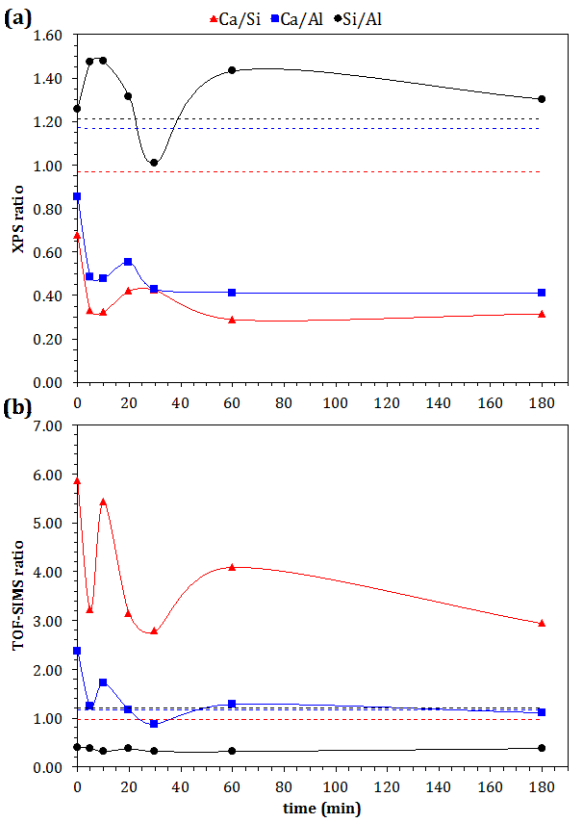


Fig. 4: Ion ratio plots for BFS1 exposed to H_2O. Data are from (a) XPS and (b) TOF-SIMS. The corresponding reference lines represent the relevant ratios in the pristine glass: Ca/Si (red); Ca/Al (blue); Si/Al (black)

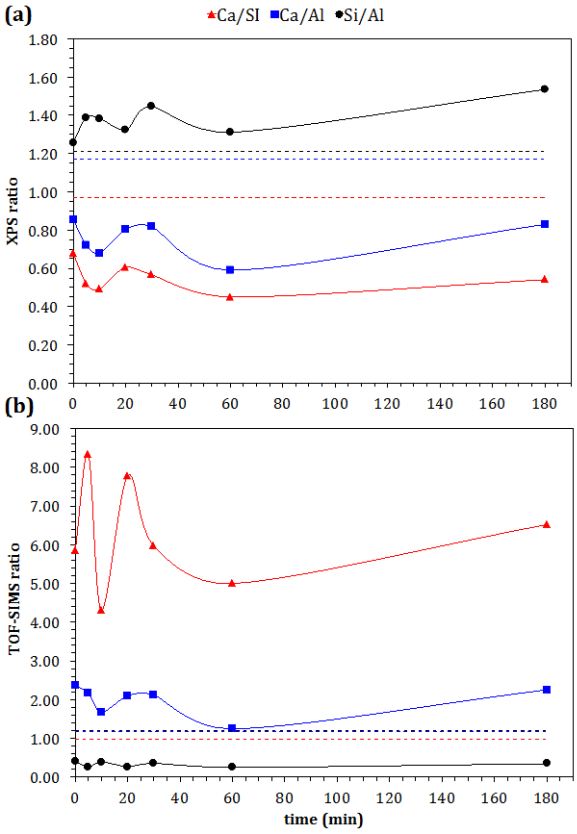


Fig. 5: Ion ratio plots for BFS1 exposed to 0.1M NaOH. Data are from (a) XPS and (b) TOF-SIMS. The corresponding reference lines represent the relevant ratios in the pristine glass: Ca/Si (red); Ca/Al (blue); Si/Al (black)

From a purely geometric and mass balance approach, solution data can be used to provide an indication of the depth of activator penetration into the glass surface [12].

$$t_i = \frac{\mathrm{C}_i \cdot \mathrm{V}}{\mathrm{m} \cdot \rho \cdot \mathrm{A} \cdot \mathrm{x}_i}$$

where t_i is the equivalent dissolved layer thickness (nm) calculated based on ion *i*, C_i is the concentration of ion *i* (g/L), V is the solution volume (L), x_i is the molar fraction of *i* in the glass, ρ is the glass density (g/m^3) and A is the specific surface area (m^2/g). The calculated t_i is time dependent, as is c_i. The assumption in this model is that there is no secondary phase precipitation.

t_{Al} and t_{Si} provide a measure of the thickness of glass lost by matrix dissolution. The greater values of t_{Ca} are consistent with the so-called 'leached layer' model for glass dissolution and enables the thickness of the leached layer to be evaluated from t_{Ca}-t_{Si}, this being the surface probed at any experimental period by TOF-SIMS or XPS. However, the data for the BFS1 glass in H_2O and 0.1M NaOH at 5 min give leached layer thicknesses of 55±5 nm and 13 nm respectively, considerably in excess of the

penetration depth available to TOF-SIMS and even XPS, and, which *if correct*, suggest that it is not possible that the pristine glass is being sampled by these techniques.

3.1 The effect of Ca additions

For quartz, increased Ca concentration in solution can have an accelerating effect on dissolution where it is proposed that Ca promotes depolymerisation and an opening of the glass structure for penetration of solvent [25]. However, for glasses containing Ca already, added concentrations of aqueous Ca^{2+} to the solution has been found to have a negative effect. Some studies associated the decrease in rate to be caused by hydration products covering the surface [26], while others found that the calcium was re-incorporated in the hydrated layer promoting polymerisation and imparting passivating properties [27]. These differences were found to be mainly due to the experimental conditions selected; experiments in saturated solutions apparently favour the precipitation of secondary products while more diluted conditions favour Ca re-integration on the surface [28].

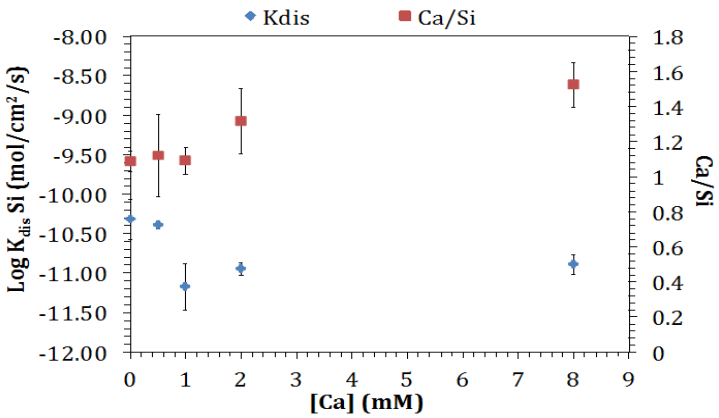


Fig. 6: Effect of Ca addition to the aqueous solution on glass dissolution rate (expressed as the steady state Si release rate); Ca/Si ratio of the surface analysed by EDS/SEM.

Figure 6 summarises the effect of Ca additions of 0.5 to 8 mM Ca concentrations on the dissolution rates of BFS1 glass in water. It is evident that a small decrease in steady state dissolution rate (K_{dis}) is induced by Ca addition, indicating a passivating effect. Surface analysis in these examples was limited to EDS/SEM, which is not confined to the surface layer. Only one data point shows a Ca/Si ratio in excess of that of the pristine BFS1 glass. From this limited data set, however, it would seem reasonable to suppose that a Ca-rich layer is again observed.

Interestingly, in the presence of a Ca-complexing agent (EDTA), the situation is dramatically changed (Figure 7). Using Q_{Si} as a marker of the dissolution behaviour of the glass, the level of dissolution at 3 hours has achieved a steady state and has increased by almost a factor of 10 in the presence of 0.05 M EDTA relative to the EDTA-free

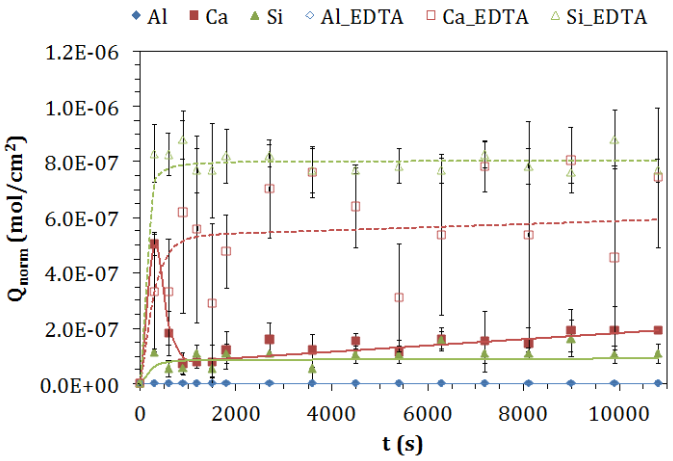


Fig. 7: Influence of a Ca-complexing agent on the dissolution rate of BFS1

reference. As EDTA is able to keep Ca from reabsorbing, this is consistent with Ca having a surface passivating effect under normal dissolution conditions. However, in the absence of surface specific analyses (TOF-SIMS), it is not known if a concentration of Ca remains on the surface or not. Considering the diffusion of Ca from the bulk solid, it might be expected that some Ca is available at the surface. Indeed, Ca^{2+} provides a potential bridge between negatively charged surface silicate and aluminate groups and could account for the low levels of Al release observed in these experiments.

Based on the XPS and TOF-SIMS data presented above (Figures 4 and 5), the Ca- and Al- enriched layer is predominantly limited to the first few nanometres at these timescales, yet it is effective in reducing the glass dissolution rate. As discussed above, it is not clear what form the bound Ca is in and this is undoubtedly pH dependent; at near neutral conditions, it may be surface adsorbed, and simply blocking access to the sub-surface, whereas at higher pH it is likely to be more strongly bound, possibly in C-(A)-S-H – like phases. Although checks have indicated that the bulk solution is undersaturated with respect to known hydrates likely in this system, it is necessary to consider the possibility that local equilibria and concentration gradients are active although it has not been possible in the present work to pursue this possibility.

3.2 Mechanistic Implications and Current Models

There is ongoing debate on the mechanism of glass dissolution where the more established model of leached layer formation is being challenged by an interfacial dissolution-reprecipitation mechanism [29-33]. The former is characterized by non-stoichiometric release of modifier cations leading to the formation of a chemically altered "leached layer" through which ions have to diffuse for dissolution to continue (Figure 8 (a)). In the interfacial dissolution-reprecipitation mechanism, congruent dissolution occurs at a single reaction front in a thin fluid film in contact with the pristine mineral where precipitation of a new phase takes place (Figure 8 (b)). This reactive fluid film is located at the glass surface, which may

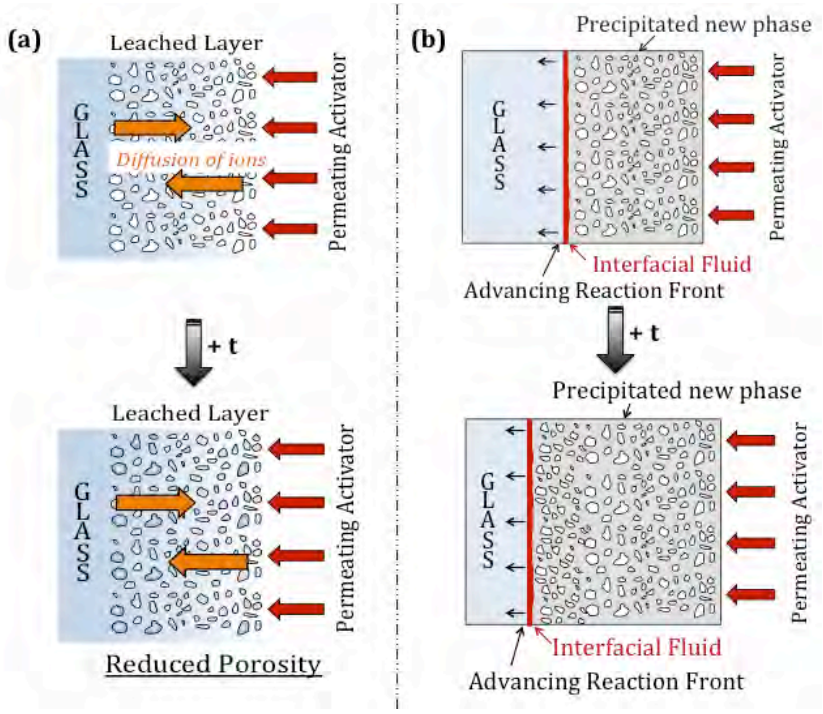


Fig. 8: Schematic representation of (a) Leached layer model and (b) Interface coupled dissolution-reprecipitation model.

also be the interface between the glass and a precipitated second phase. Prolonged reactivity is also ensured due to the solubility difference between the reaction product and the glass and porosity in the secondary phase, which ensures penetration of solution to the reactive interface [29,30]. Reaction continuum in the leached layer model is however questionable as porosity is expected to reduce with time due to the interaction of counter flux ions diffusing to and from the glass (Figure 8 (a)).

Solution and surface composition data reported throughout the current project, though complementary, are unable to prove one mechanism over the other nor eliminate the possibility of both mechanisms taking place at the same time.

At near-neutral pH conditions (Figure 9) ion-exchange reactions override glass network dissolution, favouring the formation of a leached layer. The relatively low solubility of glass forming elements releases insufficient ion concentrations to precipitate new phases. Instead surface re-structuring, possibly involving condensation of a partially hydrolysed Al-O-Si network, to provide surface binding sites for Ca^{2+}[25], produces a surface modified layer.

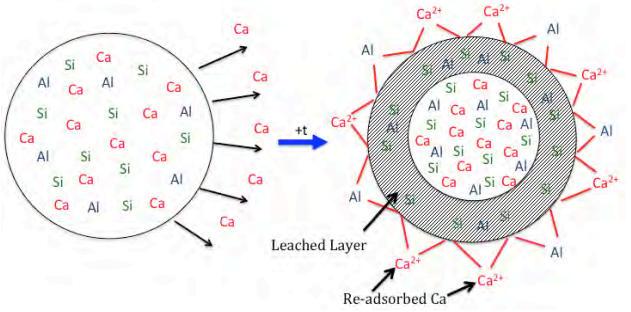


Fig. 9: Schematic representation of glass alteration in near-neutral pH conditions

In basic conditions (Figure 10), network dissolution is increased with hydrolysis and ion-exchange processes occurring simultaneously, resulting in enhanced Si outputs to solution. At these pH values (pH > 11) deprotonation of the hydrated Ca^{2+} enables it to coordinate with hydrolysed Si and Al species initialising condensation reactions by which precipitation of low Ca/Si C-(A)-S-H gels may occur [3,24]. TOF-SIMS analyses, in fact, indicate Al and Ca enrichment on the surface, which could be explained by the surface precipitation of a C-A-S-H phase or the modification of a silicate-rich surface by Al and Ca.

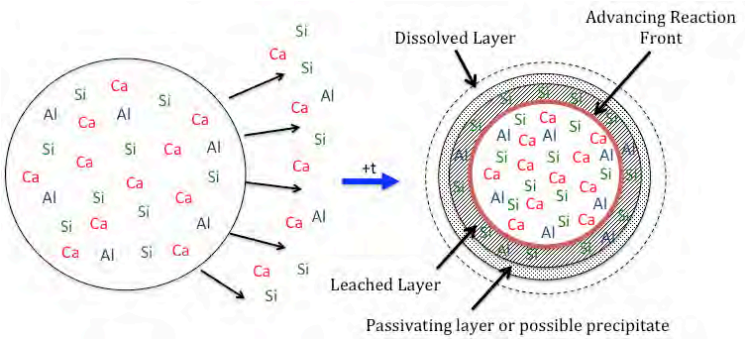


Fig. 10: Schematic representation of glass alteration in alkaline pH conditions

In the complex chemical environment and saturation state that govern a cementitious mixture, glass reactivity could be expected to proceed via a dissolution-reprecipitation mechanism acting on different fronts; at least it is known form TOF-SIMS and XPS that there are different compositions in the first few nanometres. In the early stages of

Portland cement hydration, the pore solution can be considered as an alkali hydroxide solution (i.e. NaOH, KOH) containing little calcium [34]. These conditions will favour dissolution of the glass (SCM) constituents and deposition of porous, secondary surface precipitates, possibly C-(A)-S-H phases on the SCM surface. It is expected that the glass surface will be modified as soon as it comes into contact with the solution, as observed in the experiments reported in this study. As hydration of Portland cement continues, $Ca(OH)_2$ is liberated to the pore solution buffering a high pH environment which favours continued glass network hydrolysis but it also supplies calcium which we have shown to reduce dissolution rates, in association with surface bound aluminate. Perhaps this can account for the dormant period of SCM hydration. Continued glass dissolution requires that mass transport is not limited by the formation of hydration products. As discussed above, the on-going dissolution of an aluminosilicate glass would be unlikely to be inhibited should the dissolution proceed at the glass-secondary precipitate interface, provided the secondary products layer is porous to activating solution.

4. Conclusions

- Solution data trends are supported by solid surface analysis and highlight an initial Ca depletion at glass surfaces; earliest data available from the first 5 min of exposure to the activating solutions (H_2O and NaOH).
- Initial dissolution rates are lowered when Ca concentrations in solution are increased, supporting the concept of a Ca-modified passivating surface layer (which is also found to be enriched in Al). This is suppressed in the presence of EDTA leading to higher aqueous silicate concentrations – higher glass dissolution.
- The depth of solution permeation beyond the dissolved volume after 5 min of exposure to the activating solution is of the order of 50 nm for the BFS-H_2O system and 13 nm for the BFS-0.1M NaOH system.
- Dissolution mechanisms appear to be predominantly, if not exclusively, based on the dissolution-reprecipitation mechanism. This seems to be the best explanation for the surface enrichment of Al, only available from network hydrolysis. The Si-enriched sub-surface, is likely to be the secondary precipitate and the chemistry at its interface with the solution defines the characteristics of the Ca and Al-modified silicate surface; at neutral condition, Ca adsorption on aluminosilicate and in alkaline condition, Ca integration into covalently bonded C-A-S-H or related phases.
- Continuous dissolution-reprecipitation is likely to be influenced by diffusion through the secondary phase and surface deposits.

Acknowledgments

The financial support by Nanocem (www.nanocem.org), an industrial-academic partner in cement and concrete research, is greatly acknowledged. The authors would like to thank Jørgen Skibsted for assistance in various parts of this study. The use of the TOF-SIMS and XPS facilities at Århus University (*i*NaNO) is much appreciated and particularly the support offered by John Hansen.

References

[1] Gielen, D. and Tanaka, K.: "Energy efficiency and CO2 emission reduction potentials and policies in the cement industry: towards a plan of action," in *Proceedings of the IEA/WBCSD Workshop on Energy Efficiency and CO2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*, 2007.

[2] Pal, S.C.; Mukherjee, A. and Pathak, S.R.:"Investigation of hydraulic activity of ground granulater blast furnace slag in concrete" *Cem. Concr. Res.*,33, 1481-1486, 2003.

[3] Gartner, E.M. and Macphee, D.E.: "A physico-chemical basis for novel cementitious binders" *Cem. Concr. Res.*, 41, 736-749, 2011.

[4] Xiao, Y. and Lasaga, A.:"Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution; H^+ (H_3O^+) catalysis", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5379-5400, 1995.

[5] Moesgaard, M.; Keding, R.; Skibsted, J.; and Yue Y.: "Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses" *Chem. Mater.*, 22, 4471–4483, 2010.

[6] Brantley, S.L.:"Kinetics of Mineral Dissolution" *Kinetics of Water-Rock Interaction*, 151-210, 2008.

[7] Van Iseghem, P.; Aertsens, M.; Gin, S.; Deneele, D.;Grambow, B.; McGrail, P.; Strachan, D. and Wicks, G.:"A critical evaluation of the dissolution mechanism of high-leve waste glasses in conditiond of relevance for geological disposal (GLAMOR)" in SCK-CEN, CEA, Subatech, PNNL, SRNL (Eds.), EUR 23097 ed., 1-160, 2007.

[8] Oelkers, E.H.:"General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissoltion" *Geochim. Cosmochim Acta*, 65, 3703-3719, 2001.

[9] Hamilton, J.P.; Brantley, S.L.; Pantano, C.G.; Criscenti, L.J. and Kubicki, J.D.;"Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: toward better models for aluminosilicate dissolution" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 3683-3702, 2001.

[10] Crovisier, J-L.; Advocat, T.; Dussossoy, J-L.;"Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (natural analogs of waste containment glasses)" *J. Nucl. Mater.*, 321, 91-109, 2003.

[11] Libourel, G.; Verney-Carron, A.; Morlok, A.; Gin, S.; Sterpenich, J.; Michelin, A.; Neff, D.; Dillmann, P.:"The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses" *C. R. Geosci.*, 343, 237-245, 2011.

[12] Frugier, P.; Gin, S.; Minet, Y.; Chave, T.; Bonin, B.; Godon, N.; Lartigue, J-E.; Jollivet, P.; Ayral, A.; De Windt, L.; Santarini, G.:"SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model" *J. Nucl. Mater.*, 380, 8-21, 2008.

[13] Bunker, B.C.:"Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses" *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 300-308, 1994.

[14] Tournié, A.; Ricciardi, P.; Colomban, Ph.:"Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis" *Solid State Ionics*, 179, 2142-2154, 2008.

[15] Douglas, R.W. and El-Shamy, T.M.M.:"Reactions of glasses with aqueous solutions" *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 1-8, 1967.

[16] Doremus, R.H.:" Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface" *J. Non-Cryst. Solids,* 19, 137-144, 1975.

[17] Iler, R.K.:"The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry"*John Wiley & Sons*, New York, 1979.

[18] Gin, S. and Mestre, J.P.:"SON68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5" *J. Nucl. Mater.*, 195, 83-96, 2001.

[19] Ribet, S. and Gin, S.:"Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media" *J. Nucl. Mater.*, 324, 152-164, 2004.

[20] Fournier, M.; Gin, S. and Frugier, P.:"Resumption of nuclear glass alteration:state of the art" *J. Nucl. Mater.*, 448, 348-363, 2014.

[21] Watts, J.F. and Wolstenholme, J." An introduction to surface analysis by XPS and AES" *John Wiley & Sons Ltd.*, 2003.

[22] Hellmann, R.:"The albite-water system: Part II. The time-evolution of the stoichiometry of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C" *Geochim. Cosmochim. Acta,* 59, 1669-1697, 1995.

[23] Nicoleau, L.; Schreiner, E. and Nonat, A.:"Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate" *Cem. Concr. Res.*, 59, 118-138, 2014.

[24] Garcia-Lodeiro, I.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A.; and Macphee D.E.: “Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na_2O–CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O,” *Cem. Concr. Res.*, 41, 923–931, 2011.

[25] Dove, P.M.:"The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions" *Geochim. Cosmochim. Acta,* 63, 3715-3727, 1999.

[26] Utton, C.A.; Hand, R.J.; Bingham, P.A.; Hyatt, N.C.; Swanton, S.W. and Williams, S.J.:"Dissolution of vitrified wastes in a high-pH calcium-rich solution" *J. Nucl. Mater.*,435, 112-122, 2013.

[27] Chave, T.; Frugier, P.;Gin, S. and Ayral, A.:"Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions" *Geochim. Cosmochim. Acta,* 75, 4125-4139, 2011.

[28] Utton, C.A.; Hand, R.J.;Hyatt, N.C.; Swanton, S.W. and Williams, S.J.:"Formation of alteration products during dissolution of vitrified ILW in a high-pH calcium-rich solution" *J. Nucl. Mater.*, 442, 33-45, 2013.

[29] Ruiz-Agudo, E.; Putnis, C.V. and Putnis, A.:"Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces" *Chem. Geol.*, 383, 132-146, 2014.

[30] Punis, C.V.; Tsukamoto, K. and Nishimura, Y.:"Direct observations of pseudomorphism:compositional and textural evolution at a fluis-solid interface" *Am. Mineral.*, 90, 1909-1912, 2005.

[31] Geisler, T.;Janssen, A.; Scheiter, D.;Stephan, T.; Berndt, J. and Putnis, A.:"Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism" *J. Non-Cryst. Solids,* 356, 1458-1465, 2010.

[32] Hellmann, R.; Wirth, R.; Daval, D.; Barnes, J-P.; Penisson, J-M.; Tisserand, D.; Epicier, T.; Florin, B. and Hervig, R.L.:"Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-reprecipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces" *Chem. Geol.*, 294-295, 203-216, 2012.

[33] Putnis, A.:"Mineral replacement reactions" *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 70, 87-124, 2009.

[34] Lea, F.M.:"The chemistry of cement and concrete" Fourth Edition, *Arnold*, London, 1998.

Authors

Katrina Newlands k.c.newlands@abdn.ac.uk
Prof. Donald Macphee d.e.macphee@abdn.ac.uk
University of Aberdeen
Meston Walk, AB243UE
Aberdeen (UK)

H.Möller, C.Gröll

Einsatz von Nanomarkern in der Baustoffproduktion und zur Produktcharakterisierung

1. Einleitung

Das Versagen von Bauwerken kann für Leib und Leben Betroffener, die Umwelt und beteiligte Unternehmen unter Umständen dramatische Konsequenzen haben. Aber auch wenn es nicht immer gleich zu einem spektakulären Versagen von Bauwerken kommen muss, so ist der volkswirtschaftliche Schaden durch unsachgemäß geplante, ausgeführte oder unter Verwendung falscher Baustoffe errichtete Bauwerke, aufgrund der schieren Größe des Wirtschaftszweiges Bau, enorm. So schätzt man den Anteil der Baumängel und Bauschäden im Neubau derzeit auf ca. 2,5 – 3 % der in Deutschland verbauten Neubausummen.

Es war daher schon immer ein Bestreben aller, an der Errichtung von Bauwerken Beteiligter, durch Normung, Regeln und Auflagen, ein Höchstmaß an Sicherheit in diesem Bereich zu gewährleisten. Dabei soll, neben dem Gedanken der Sicherheit, auch nach Jahrzehnten noch einen hohen Gebrauchswert, bei gleichzeitig niedrigen Wartungskosten, garantiert werden.

Durch die Möglichkeit von schwerwiegenden Personen- und Sachschäden hat in diesem Zusammenhang auch der Gesetzgeber schon immer ein besonderes Augenmerk auf alle am Bau beteiligten Bereiche geworfen. Dies äußert sich in einem sehr engen Netz von Gesetzen, Ausführungsbestimmungen und Regelwerken, die beachtet werden müssen.
Mit der Einführung der europäischen Betonnorm DIN EN 206 im Jahre 2001 wurde der Dauerhaftigkeit von Beton eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. In der praktischen Umsetzung bedeutet dies, dass für die jeweiligen Anwendungen (Expositionen, Einsatzfelder) eines Betons bestimmte Zementarten und Mindestzementgehalte, sowie definierte Wasser-/Zementwerte vorgeschrieben sind. Die Einhaltung der Mindestanforderungen von Normen und Anwendungsregeln werden durch baurechtlich festgelegte Überwachungsmechanismen regelmäßig geprüft.

Rein praktisch ergibt sich dabei aber die Schwierigkeit, dass es im mittlerweile komplex gewordenen Mehrstoffsystem Beton sehr schwierig bis unmöglich geworden ist, nachträglich am Festbeton qualitätskritische oder vertraglich vereinbarte Größen, wie z.B. den Zementgehalt, den tatsächlichen Wasser-/Zementwert oder die eingesetzte Zementsorte, genau zu bestimmen. Dies ist nicht nur in rein analytischen Schwierigkeiten begründet. Gleiche Stoffgruppen (Flugaschen, Kalksteinmehle, Hüttensande, Silikastäube, etc.) können nach den geltenden Regelwerken nämlich auf zwei unterschiedlichen Wegen in den Beton gelangen: Zum einen als sog. Betonzusatzstoff zum anderen als Zementzumahlstoff. Flugasche, Silikastaub, Hüttensandmehl oder auch Kalksteinmehl kann sowohl direkt bei der Betonherstellung im Betonmischer zugegeben werden (Betonzusatzstoff), aber auch integrierter Bestandteil des eingesetzten Zementes (Zementzumahlstoff) sein. So sind mittlerweile nahezu alle klassischen Zementzumahlstoffe auch als Betonzusatzstoff einsetzbar. Der unterschiedlichen Leistungsfähigkeit, aber auch den unterschiedlichen

Qualitätssicherungssystemen beider Einsatzwege, wird in Deutschland über das sog. k-Wertkonzept Rechnung getragen. Die Anrechenbarkeit auf einen Mindestzementgehalt oder auf die vorgeschriebenen w/z-Werte sind, beim Einsatzweg über genormte Zemente aufgrund der anspruchsvolleren Qualitätssicherung und der Möglichkeiten einer gezielten Beeinflussung und Kontrolle bei der Produktion, größer (k=1) als bei der reinen Mischerzugabe dieser Stoffe bei der Betonherstellung (häufig k=0,33 bis k=0.8).

Damit findet der gleiche Stoff, meist aus unterschiedlichen Quellen und mit verschiedenen Anrechenbarkeiten auf den Bindemittelgehalt, den Weg in den Baustoff Beton.

Bei der Verwendung reiner Portlandzemente, die nur Zementklinker und Gips enthalten, gelingt es bei Kenntnis der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Ausgangszementes und der, bei der Betonherstellung tatsächlich eingesetzten anderen Bestandteile, noch mit hinreichender Sicherheit die Menge des verwendeten Bindemittels im Beton nachträglich zu bestimmen. Die Zementindustrie ist aber bemüht, die Emission von Treibhausgasen durch den Einsatz von Kompositzementen, also einer Kombination unterschiedlichster Hauptbestandteile neben Zementklinker, zu verringern. Durch die gleichzeitige Anwesenheit der verschiedensten Zumahlstoffe sowie der großen Anzahl unterschiedlichster Zementsorten mit zudem großen Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung, ist eine nachträgliche Bestimmung des Zementgehaltes im Festbeton, nach fachlicher Einschätzung vieler Experten, mit vertretbarem Aufwand fast nicht mehr möglich. Es gibt zwar Regelwerke wie die DIN 52170, den British Standard BS 1181 oder die amerikanische ASTM 1084, die Verfahren hierzu aufzeigen, ihre heutige Praxistauglichkeit kann in vielen Fällen aber ernsthaft bezweifelt werden.

Die relative Unzuverlässigkeit der in Deutschland empfohlenen Norm nach DIN 52170 wurde z.B. in Versuchen von Stephan und Härdtl belegt [1,2]. In einem umfangreichen Test überprüften sie die Leistungsfähigkeit der Methode nach DIN 52170 Teil 2-4, sowie die nachträgliche Bestimmung des Zugabewassers unter praxisnahen Bedingungen. Über die Probleme bei der Zementgehaltsbestimmung im Festbeton wurde zudem auf der *VDZ Fachtagung Zementchemie* im März 2015 berichtet [3]

Ganz prinzipiell bleibt daher festzustellen, dass es derzeit selbst mit modernsten Analysemethoden nicht möglich ist, zweifelsfrei und mit ausreichender Genauigkeit, die Art und Menge des verwendeten Zementes oder das für viele Dauerhaftigkeitsaspekte wichtige Wasser-/Bindemittelverhältnis, mit guter Genauigkeit nachträglich im Festbeton festzustellen.
Auf dieser Grundannahme basiert aber ein wichtiger Aspekt der Qualitätskontrolle einer Betonüberwachung und die Aussagekraft von Gutachten im Schadensfall.
Fälle aus dem Transportbetonmarkt der letzten Jahre haben zudem gezeigt, dass bei der Betonherstellung sogar norm- und rechtswidrig die Grenzen zwischen Betonzusatzstoffen und Zementzumahlstoffen von einigen Herstellern bewusst missachtet wurden.

Aus dieser Situation heraus stellte sich vor einigen Jahren die Frage, welche praxistauglichen Analyseverfahren möglicherweise eingesetzt werden könnten, um das Problem der qualitativen oder auch quantitativen Zementgehaltsbestimmung im

Festbeton zu lösen. In einem gemeinsamen Forschungsprojekt zwischen der BASF AG und der SCHWENK Zement KG wurde seit 2011 der Einsatz von „Nanomarkern“ in der Baustoffproduktion untersucht, welche aus anderen Anwendungsbereichen erstmalig auf die Zement- und Betonproduktion übertragen wurden. Die Möglichkeiten und Grenzen einer qualitativen und quantitativen Zementgehaltsbestimmung an Betonen mit komplexen Bindemittelrezepturen sollten geprüft werden. Das dabei eingesetzte System von Markern der Firma BASF wird mittlerweile unter dem Markennamen MasterCem [4] auch kommerziell angeboten.

2. Die ursprüngliche Idee

Die Möglichkeit mithilfe einer individuellen Markierung von Baustoffen die genaue und zweifelsfreie Identifizierung der Art und möglicherweise auch der Menge des verwendeten Bindemittels im Endprodukt (z.B. Beton) zu bestimmen, könnte zu einer wesentliche Verbesserung der Glaubwürdigkeit eines Qualitätssicherungskonzeptes führen.

Schon die Diskussion solcher Konzepte ist aber nur vorbehaltlich einer tatsächlichen Prüfung der praktischen Umsetzbarkeit sinnvoll. Nur wenn die tatsächlich erreichbaren Genauigkeiten, Nachweisgrenzen und auch die damit verbundenen Kosten bekannt sind, macht eine Fachdiskussion, z.B. im Rahmen von überwachten Qualitätssicherungskonzepten, Sinn. Auch formalrechtliche Aspekte des Einsatzes von markierten Baustoffen sind nämlich durchaus kritisch zu bewerten, da berechtigte und unberechtigte Forderungen im Rahmen von juristischen Auseinandersetzungen am Bau viel Konfliktpotential bergen.

SCHWENK Zement war als Hersteller von Zement und Beton bewusst, dass es sich bei diesem Aspekt der Markierung um eine sehr prinzipielle Fragestellung handelt, die für einen einzelnen Hersteller nur sehr begrenzt zur Erhöhung der Wertschöpfung seiner Produkte beitragen kann.

Neben dem geschilderten Kontrollaspekt sollten daher auch Möglichkeiten zu Verbesserungen in der unternehmensspezifischen Verfahrenstechnik über ausgewählte Versuchsprogramme zur Prozessoptimierung angedacht werden.

Sollte der Einsatz von Nanomarkern bei der Produktion von Massenbaustoffen qualitativ und auch quantitativ gute Resultate zeigen, könnten diese Erkenntnisse in einen späteren Einsatz auch im Bereich Qualitätssicherung Eingang finden. Kontrollmöglichkeiten und verbesserte Verfahrenstechnik stützen langfristig den hohen Qualitätsanspruch der Baustoffe Zement und Beton.

Aus beiden Anwendungsbereichen (Zementgehaltsbestimmung und Betriebstechnik) soll daher ein Beispiel aus Versuchen im industriellen Maßstab aufgezeigt werden.

3. Mögliche Vorteile einer Markierung von Zement:

Die Entwicklung eines marktreifen Systems zur Nanomarkierung von Massenbaustoffen, unter Bereitstellung eines robusten Analysesystems zum genauen Nachweis der Marker, stellt auf der einen Seite eine erhebliche technologische

Herausforderung dar. Auf der anderen Seite bieten sich aber zahlreiche Chancen und Möglichkeiten:

- Für die Langzeitforschungen in der Bauwerksdiagnostik, besonders im Sinne der Überprüfung wichtiger Dauerhaftigkeitsfragen, könnte die Möglichkeit auch nach vielen Jahrzehnten noch Art und Menge des eingesetzten Bindemittels zu ermitteln, sehr hilfreich sein. Häufig ist bei Schadensfällen nämlich nicht mehr nachvollziehbar, auf welcher technologischen Basis die Betone oder Mörtel ursprünglich einmal hergestellt worden sind. Auch nach vielen Jahren könnte, möglicherweise sogar ohne Zugriff auf die Originaldokumente aus der eigentlichen Betonherstellung, über eine Markierung Art und Menge des eingesetzten Bindemittels, also einer der wichtigsten Qualitätsparameter für die Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton, an Bauwerksproben bestimmt werden.
- Verstöße gegen geltendes Regelwerk, was z.B. Art und Menge des eingesetzten Bindemittels oder der Betonzusatzstoffe anbelangt, könnten nachgewiesen werden. Allein die Kenntnis über die prinzipielle Möglichkeit eines solchen Nachweises kann zudem die Einhaltung regelkonformer Arbeitsweisen fördern. Eine funktionierende nachträgliche Kontrolle im Festbeton könnte indirekte Prüf- und Kontrollsysteme vereinfachen.
- Es gibt immer wieder Schadensfälle, bei denen versucht wird Schadensersatzpflichten bei Lieferanten durchzusetzen, obwohl deren Produkte nicht oder nicht regel- bzw. anwendungskonform, eingesetzt wurden. Die Markierung der Baustoffe könnte hier rasch zur Aufklärung des Sachverhaltes beitragen, unberechtigte Reklamationen abwenden und unnötige Prozess- und Gutachtenkosten vermeiden.
- Erstmals würde die analytische Unterscheidung zwischen Betonzusatzstoffen und Zementzumahlstoffen möglich. Die im k-Werte Konzept dokumentierte unterschiedliche Leistungsfähigkeit der Stoffe wäre überprüfbar.
- Eine Markierung nach Art oder Klasse von Zementen könnte Logistikprobleme, wie z.B. Vermischungen, aufzeigen. Auch dies könnte für eine Klärung der Verantwortlichkeit von Folgeschäden sinnvoll sein.
- Die Markierung von Zementen oder anderen Baustoffen könnte ihren Zusatznutzen auch als ein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal zu Konkurrenzprodukten darstellen.

Für die Nutzung einer Zementmarkierung zum Zweck einer quantitativen Zementanalyse im Endprodukt Beton, sind jedoch zahlreiche Fragen zu klären:

1. Wo ist der beste Zugabeort des Nanomarkers?
2. Wie lange ist das Markierungssystem im Endprodukt (z.B. Beton) stabil?
3. Wie genau kann ein Bindemittelgehalt nachgewiesen werden?
4. Wie hoch muss der Marker dosiert werden?
5. Wie hoch sind die voraussichtlichen Kosten pro Tonne Bindemittel?
6. Wie teuer und mit welchem technischen Aufwand ist der analytische Nachweis der Markierung zu führen?
7. Wie genau und wie reproduzierbar ist das Verfahren über alle Prozess- und Lieferstufen hinweg?
8. Ist eine eigene Produktionskontrolle beim Einsatz notwendig oder welche Möglichkeiten gibt es den fach- und sachgerechten Einsatz des Markers zu gewährleisten?

9. Ändern die eingesetzten Markierungssysteme die Produkt- oder Verarbeitungseigenschaften?

Der Einsatz von Markierungssytemen im Rahmen der Qualitätsüberwachung stellt aber nur ein mögliches Einsatzfeld dar. Sehr interessante Fragestellungen aus der täglichen Produktionspraxis von Baustoffen, wie z.B. Zement, lassen sich mit solchen Systemen ebenfalls aufklären.

4. Einsatz von Nanomarkern für die Prozesskontrolle in der Baustoffproduktion

Nicht nur das Endprodukt Zement, sondern zahlreiche Zwischen- und Endprodukte der Baustoffproduktion, könnten zeitweise oder sogar dauerhaft markiert werden:

1. Markierung unterschiedlichster natürlicher oder sekundärer Rohmaterialtypen
2. Markierung von unterschiedlichen Klinkertypen
3. Markierung von unterschiedlichen Zementzumahlstoffen
4. Markierung von analytisch ansonsten nur schwer nachweisbarer Bauchemie wie z.B. Mahlhilfen, Chromatreduzierer, oder generell bauchemischen Zusätzen aus der Betonproduktion, die ansonsten schwer nachweisbar sind
5. Markierung von im Prozess entstehenden Stäuben oder definierten Materialfraktionen, die im Rahmen von Mahl- oder Sichtprozessen anfallen
6. Markierung von „Opferschichten“ aus baustoffbasierten Schutzsystemen, die einem regelmäßigen Verschleiß unterliegen
7. Markierung von Abfallmaterial, um einen Einsatz in nicht dafür vorgesehenen Anwendungen nachzuweisen und damit vermeiden zu können
8. Markierung aus Gründen der Produktidentifizierung und Markenkontrolle (Branding, Lizenzkontrolle)
9. Markierung von Stoffströmen für spezielle Leistungsnachweise im Rahmen der Verfahrens- und Anlagenoptimierung, bei Großversuchen, Umbauten oder Abnahmetests von Maschinen und Anlagen

Die Markierung von Zement stellt dabei einen gewissen Sonderfall dar, da sich neben der qualitätssichernden Nachweismöglichkeit (Kontrolle) quasi „nebenbei“ auch verfahrenstechnische Fragestellungen der Zementproduktion sinnvoll analysieren lassen. Dazu gehört das weite Feld der Untersuchung von Transport, Lagerung und Mischung von Zement.

5. Untersuchung der Lagerung von Zement mittels Nanomarkern

Zement wird üblicherweise in großen Versandsilos mit einigen tausend Tonnen Kapazität gelagert. Die Füllung dieser Silos mit der jeweiligen Zementsorte erfolgt über eine gewisse Anzahl Einzelmahlungen die, je nach Verfügbarkeit der Mahlanlagen und der aktuellen Versandsituation, über Zeiträume von 8 bis etwa 12 Stunden erfolgen. Die Mahlleistung variiert dabei je nach Sorte und Mühlengröße üblicherweise zwischen 60 und etwa 150 t/h. Während einer einzelnen Mahlung werden somit zwischen 500 bis über 1.500 t Fertiggut (z.B. Zement) erzeugt. Einlagerung und Austrag von Zement aus den Fertiggutsilos in die Loseverladung stellt, bei genauer Betrachtung, einen sehr komplexen Vorgang dar. Dazu gehören u.a.:

1. die je nach Füllungsgrad der Silos unterschiedlichen Austragseigenschaften
2. die Bildung oder der Zusammenbruch von Materialbrücken in Silos

3. die Auswirkungen der baulich/konstruktiven Ausführung der Befüllungsorgane bzw. die Konstruktionsprinzipien der Austragsorgane oder der Auflockerungsluft auf die Qualität der Homogenisierung
4. die Größe, sowie geometrisch und verfahrenstechnisch bedingte Auswirkungen der Konstruktion auf Misch- und Homogenisierungseffektivität des gesamten Silos
5. die Reihenfolge und die relativen Mengen der jeweils zugeführten und abgezogenen Materialmengen

Bestimmte Eigenschaften von Zement verändern sich möglicherweise während der Einlagerung in den Silos. So treten, je nach Temperatur des eingelagerten Mahlgutes und der Art des eingesetzten Gipsträgers, z.B. Nachentwässerungen der Gipsphasen auf.

Je nach Silocharakteristik (z.B. „kalte“ Siloaußenwand, „isoliertes“ Innensilo oder Silotyp, wie Stahl – oder Betonsilo) können komplexe hygroskopische Kondensations- und Rückbewässerungseffekte auftreten. Diese sind durchaus in der Lage, z.B. die rheologischen Eigenschaften eines Zementes zu verändern. Aber auch physikalische Eigenschaften, wie sie für spezielle Anwendung manchmal entscheidend sind, können noch im Silo gewissen Veränderungen unterliegen. Agglomeration und Verklumpung sind nur ein bekanntes Beispiel dafür. Manche dieser Effekte können daher auch nicht über die Untersuchung von Mahlungsproben, also einer Beprobung direkt nach der Zementmühle, nachvollzogen werden.
Hier kann eine Nanomarkierung über einen längeren Zeitraum beispielsweise helfen, die tatsächliche Austrags- und Mischungscharakteristik eines großen Versandsilos in der Praxis zu verfolgen. Über die ohnehin zu ziehenden Versandproben kann untersucht werden, was die übliche Verweilzeit spezieller Chargen im jeweiligen Silo tatsächlich ist. Man könnte auch unterscheiden, aus wie vielen Einzelmahlungen eine auffällige Versandprobe zusammengesetzt war.

Für manche Fragestellungen muss im idealen Fall jede einzelne Mahlung einer Sorte individuell markiert werden, um sie später in den Versandproben auch sicher identifizieren zu können. Das ist im normalen Produktionsalltag sicher nicht sinnvoll umsetzbar, wohl aber im Rahmen größerer Versuchskampagnen. Um den nominalen Austausch eines kompletten Großsilos (5.000-10.000t) verfolgen zu können, sollten für Versuche also mindestens 8-12 unterschiedliche Marker zur Verfügung stehen. Die im Einzelnen zu markierende Zementmengen schwanken dann zwischen den genannten ca. 500 bis 1.500 Tonnen Zement pro Mahlung.

Alle Versandproben und Sonderproben an verschiedenen Entnahmestellen entlang der Prozesskette können dann auf den Gehalt der jeweiligen Marker analysiert werden. Folgende Fragen können durch solche Versuche u.a. geklärt werden:

1. Wie schnell findet sich eine individuelle Mahlung im Versand wieder?
2. Wie genau hängt die Austragsgeschwindigkeit des Zementes aus dem Versandsilo vom jeweiligen Silostand bei der Einmahlung ab?
3. Aus bis zu wie vielen Einzelmahlungen bestehen einzelne Versandproben und wie ändern sich diese Verhältnisse über die Zeit?
4. Wie lange dauert es bis ein kompletter Austausch des nominalen Silovolumens tatsächlich stattgefunden hat?

5. Wie lange verbleibt, bei normalem Versandbetrieb, noch Restmaterial einer zuvor markierten Mahlung im Silo?
6. Was ist das durchschnittliche „Alter“ einer Versandprobe?

Entlang der gesamten Prozesskette der Zementherstellung treten aber noch weitere Fragestellungen auf, die mit Markierungssystemen untersucht werden könnten:

A. Identifikation von Klinkern aus unterschiedlichen Produktionszeiträumen im Endprodukt

Zu den prozesstechnisch interessanten Fragestellungen gehört die Markierung von Klinker, der z.B. unter Einsatz bestimmter Brennstoffe oder unter speziellen verfahrenstechnischen Versuchsbedingungen hergestellt wurde. Eine Markierung in Anlagen, die keine separate Lagerung von Versuchsklinkerchargen ermöglichen, kann helfen, Material aus solchen Versuchskampagnen zu identifizieren. Zumindest bietet sich die Möglichkeit das Vorliegen von unterschiedlichen Klinkergemischen nachzuweisen. Aus den unterschiedlichsten Gründen kann es vorkommen, dass auch Klinker aus zeitlich sehr unterschiedlichen Produktionszeiträumen zur gemeinsamen Zementmahlung gelangen. Die Bauart der Abzugsorgane großer Klinkerlager gestatten es häufig nicht, immer konstante Abzugsverhältnisse einzustellen. Bei längeren Anlagenstörungen oder Großreparaturen kann es zudem notwendig werden Fremdklinker von anderen Produktionsstandorten einzusetzen. Ähnliches gilt für reine Mahlanlagen, die sich häufig unterschiedlicher Klinkerqualitäten zur Optimierung ihrer Zementeigenschaften bedienen. Hier kann die Markierung der Klinker helfen, die tatsächlichen Mischungsverhältnisse im Endprodukt Zement zu kontrollieren.

B. Wann taucht „Versuchsklinker“ im Produkt auf?

Es kann während verfahrenstechnischer Versuche Produktionsphasen geben, bei denen Klinkereigenschaften verändert werden die im Rahmen der üblichen Produktionskontrolle analytisch nicht sofort nachweisbar sind. Solche Klinker könnten markiert und ihr Auftreten in Zementen später nachgewiesen werden. Ihr Nachweis in auffälligen Proben kann dann den Einsatz zusätzlicher Untersuchungsmethoden im Qualitätssicherungskonzept Zement auslösen. Beim Fehlen der Markierung können diese wieder entfallen.

C. Vermischungen von Zementsorten feststellbar

In Siloanlagen kann es, durch Undichtigkeiten in Förder- oder Transportwegen, Fehler bei der Anlagensteuerung oder durch menschliches Versagen vorkommen, dass Zementsorten unbeabsichtigt vermischt werden. Dies ist meist sehr schwierig festzustellen, besonders wenn es sich um Produkte handelt die sich z.B. nur in der Mahlfeinheit unterscheiden (z.B. CEM I 32,5R und CEM I 52,5R). Hier könnte eine Markierung der Zemente bei der Kontrolle von Förder- und Transportwegen rasch Klarheit über Vermischungsprobleme schaffen.

D. Bestimmung des Alters von Zementen

Zemente können ihre Eigenschaften durch unterschiedlich lange Lagerzeiten ändern. In Großsiloanlagen ist es aber nicht möglich festzustellen, wie alt der aktuell verladene

Zement tatsächlich ist. Dies kann aber z.B. für die Frage der Garantiedauer von Sondereigenschaften, wie einer Chromatreduzierung, durchaus wesentlich sein.

E. Bestimmung von Prozessdurchlaufzeiten in der Produktion

In Förderwegen, Siloanlagen und Transporten wird das Auslaufverhalten von schotter- oder auch pulverförmigen Materialien häufig durch komplexe geometrische und stoffliche Voraussetzungen der Anlagen bestimmt. So kann es durchaus sein, dass bei sogenannten "Kernflusseigenschaften" eines Silos nicht mehr das eigentlich angestrebte Prinzip "first in first out" gilt. Eine Markierung könnte es erlauben die Entleerungscharakteristik von Silos selbst bei gleicher Materialcharakteristik der aufgegebenen Stoffströme festzustellen.

Bei der Bewertung von Mahlversuchen kann es zudem wichtig sein, festzustellen, wie lange ein bestimmtes Material tatsächlich im Prozess verbleibt. Hier könnte eine zeitabhängige Analytik von Markerzugaben wichtige Hilfestellung leisten.

F. Dauer von Sortenwechseln in der Praxis, Mahlung gleicher Zemente auf unterschiedlichen Mahlsystemen

Das Thema der genauen Prozessdurchlaufzeiten stellt sich auch bei Sortenwechseln oder der Überprüfung automatischer Probenahmesysteme, wie sie heute in der Produktionskontrolle üblich sind. Ähnliches gilt für die Mahlung einer identischen Zementsorte auf zwei unterschiedlichen Mahlsystemen.

Es gibt unterschiedliche Strategien der Lagerhaltung zur Gewährleistung der Versandbereitschaft eines Werkes. Zum einen werden die Silos kontrolliert im Bestand heruntergefahren, zum anderen versucht man einen bestimmten Mindestsiloinhalt möglichst nicht zu unterschreiten.

Bei Wartungsarbeiten an Mahlanlagen oder bei extrem hohem Versand einer Sorte kann es daher notwendig werden, die gleiche Zementsorte auf unterschiedlichen Mühlen zu erzeugen und dem gleichen Versandsilo zuzuführen. Diese Variationen bedingen, dass der versandbereite Zement kaum einer bestimmten Produktionscharge oder einer individuellen Mahlanlage zugeordnet werden kann. Auch aus Gründen von Reparaturen oder schlicht aus einer Mengenproblematik heraus, kann es notwendig werden, die gleiche Zementsorte auf unterschiedlichen Mahlsystemen herzustellen. Eine individuelle Markierung der Mahlsysteme bietet die Möglichkeit kurzfristig festzustellen, ob bestimmte Zementeigenschaften möglicherweise vom Mischungsverhältnis der Zemente, abhängen.

G. Wie lange hält sich Restmaterial oder bestimmte Stäube im Kreislauf

Viele Prozessschritte der Zement- und Baustoffproduktion zeichnen sich durch die Ausbildung von Stoffkreisläufen aus. Die gilt nicht nur in für organische Marker eher ungeeigneten „heißen“ Kreislaufprozessen im Ofensystem, sondern besonders für Sicht- und Filterprozesse der unterschiedlichsten Art bei Mahl- und Separationsschritten. Je nach Zugabestelle der Marker können Kreisläufe identifiziert und quantifiziert werden.

H. Bestimmung von Homogenitätskennzahlen

Die Homogenität der Roh-, Zwischen- und Endprodukte im gesamten Zementherstellungsprozess ist von sehr großer Wichtigkeit. Die Homogenisierungseffizienz hängt bekanntermaßen auch von der Auslegungsgröße der Anlagen ab. Häufig ist es sehr schwierig, die Homogenisierungseffizienz von bereits installierten Anlagen genau zu bestimmen. Eine Möglichkeit besteht im Zusatz von leicht unterschiedlichen Materiaqualitäten, die sich analytisch im Endprodukt voneinander trennen lassen. Solche Versuche sind aber sehr aufwendig und der Produktqualität im Versuchzeitraum eher abträglich. Hier kann eine Markierung helfen, bestehende Prozesse ohne die Gefährdung der Produkteigenschaften über längere Zeiträume zu untersuchen.

I. Verbesserung der Zuordnung von Prozessdaten der Klinkerproduktion zu bestimmten Zementeigenschaften.

Es ist aufgrund der großen Klinkerlagerkapazitäten moderner Anlagen oft schwierig, bei Eigenschaftsänderungen der Zemente mahltechnisch bedingte Einflüsse von z.B. ofentechnischen Klinkereigenschaften zu trennen. Wenn man durch Markierung von Klinker nachträglich feststellen kann, aus welchen Zeiträumen das Material im Endprodukt stammt, könnten statistische Rückschlüsse auf wichtige Produktionsparameter gezogen werden. Enthält der aktuelle Zement beispielsweise noch Klinker aus Produktionsperioden mit völlig anderer Verfahrenstechnik (z.B. vor einem größeren Umbau), vereinfacht sich die Frage nach möglichen Gründen für eventuell beobachtete Qualitätsschwankungen.

J. Wann ist ein System im verfahrenstechnischen Gleichgewicht?

Gelegentlich möchte man bei Mahlversuchen unterschiedliche Parameter variieren, ohne dass sich das Mahlsystem bereits im verfahrenstechnischen Gleichgewicht befindet. Wenn man zu definierten Zeitpunkten eine Markierung durchführt kann nachgewiesen werden ob als Probe entnommenes Material auch tatsächlich dem gewünschten Betriebszustand entspricht.

K. Kontrolle der Zugabezeitpunkte, Arten und Mengen von Mahlhilfen oder anderen Zusatzstoffen

Zur Optimierung wichtiger Eigenschaften wird in der Baustoffproduktion teilweise hocheffektive Bauchemie in geringsten Mengen eingesetzt. Aufgrund der geringen Konzentrationen oder auch einer prinzipiell analytisch nur schwierigen Zugänglichkeit, sind diese Stoffe meist schlecht nachweisbar. Wenn solche Zugaben mit „Nanomarkern“ versetzt werden, die im Endprodukt analytisch dann leicht nachweisbar sind, hat man eine indirekte, aber doch relativ einfache analytische Möglichkeit zu ihrer Kontrolle geschaffen.

6. Funktionsweise des Markers

Details zur Funktionsweise und Analytik der eingesetzten Nanomarker können vom Hersteller der Marker erhalten werden (BASF) [4]. An dieser Stelle soll daher nur auf ganz grundlegende Funktionsprinzipien der, in den Versuchen eingesetzten Marker und der zum Nachweis benötigten Analytik, eingegangen werden.

Es handelt sich bei den „Nanomarkern“ um flüssige Suspensionen organischer Trägerpartikel aus Polymethylmethylacrylat (PMMA), die bei der Herstellung entweder nur mit einem einzelnen Fluoreszenzfarbstoff oder einer ganzen Kombination unterschiedlicher Farbstoffe versetzt werden. Theoretisch ergibt sich eine maximale Anzahl von 9×10^{18} unterschiedlicher Markierungskombinationen. Damit würde sich die Möglichkeit ergeben, jedes Zementwerk, jede Sorte oder nahezu beliebig viele Produktionszeiträume individuell zu kennzeichnen. Hier sind der Individualisierung neben technischen aber sicherlich auch wirtschaftliche Grenzen gesetzt.

Für einen Einsatz unter den Bedingungen der Zementherstellung müssen die Polymerpartikel über eine ausreichende mechanische Festigkeit, aber auch eine gute Temperaturbeständigkeit verfügen. Die thermische Stabilität sollte also bis etwa 200°C gewährleistet sein. Das konnte in Versuchen nachgewiesen werden. Die chemische Stabilität der PMMA-Partikel muss im stark alkalischen Milieu der Betonherstellung, den teilweise sehr sauren Bedingen des Probenaufschlusses, sowie den typischen Belastungen in einer Betonmatrix, gewährleistet sein.

6.1 Die Analysenmethode

Die analytische Auswertung der Markierung erfolgt, nach einem auf die Probenmatrix abgestimmten Aufschlussverfahren, dem Prinzip einer „simplen“ Auszählung von Partikeln. Die im Aufschluss freigesetzten Polymerpartikel werden mittels sogenannter Durchflusszytometer gezählt. Diese Geräte werden in der Medizin, z.B. zur quantitativen Vermessung und Charakterisierung von Zellen, wie die Analyse von Tumorzellen, routinemäßig eingesetzt. Die optische Vermessung von Partikeln im Größenbereich von 0,2-20 µm, ist mit einer Zählrate von bis zu 50.000 Partikeln/s möglich. Bei passend gewähltem Probenstrom ist daher eine gute statistische Auswertung gewährleistet. Das Prinzip der Durchflusszytometrie beruht auf der Anregung der fluoreszierenden Partikel mit Lasern verschiedener Wellenlänge. Das emittierte Licht wird anschließend über Filter in verschiedene Wellenlängenbereiche aufgespalten und detektiert. Die spezifische Wellenlänge und die gemessene Intensität ermöglichen eine genaue Zuordnung der gezählten Partikel nach ihren Fluoreszenzeigenschaften.

Beim hier gewähltem Verfahren werden fluoreszenzmarkierte Partikel durch die Trägerflüssigkeit Wasser einzeln an einem optischen Messpunkt vorbeigeführt (s. Abb. 1). Hierbei erzeugt die Trägerflüssigkeit eine laminare Strömung, den sog. Hüllstrom. Durch die Querschnittsverringerung der Messküvette wird der laminare Probenstrom, als auch der Hüllstrom, beschleunigt und dadurch verjüngt. Dieses Prinzip zur Separation einzelner Partikel wird als *hydrodynamische Fokussierung* bezeichnet. Der Abstand direkt aufeinanderfolgender Partikel wird dabei soweit vergrößert, dass jedes Partikel einzeln den Fokus des Laserstrahls passiert.

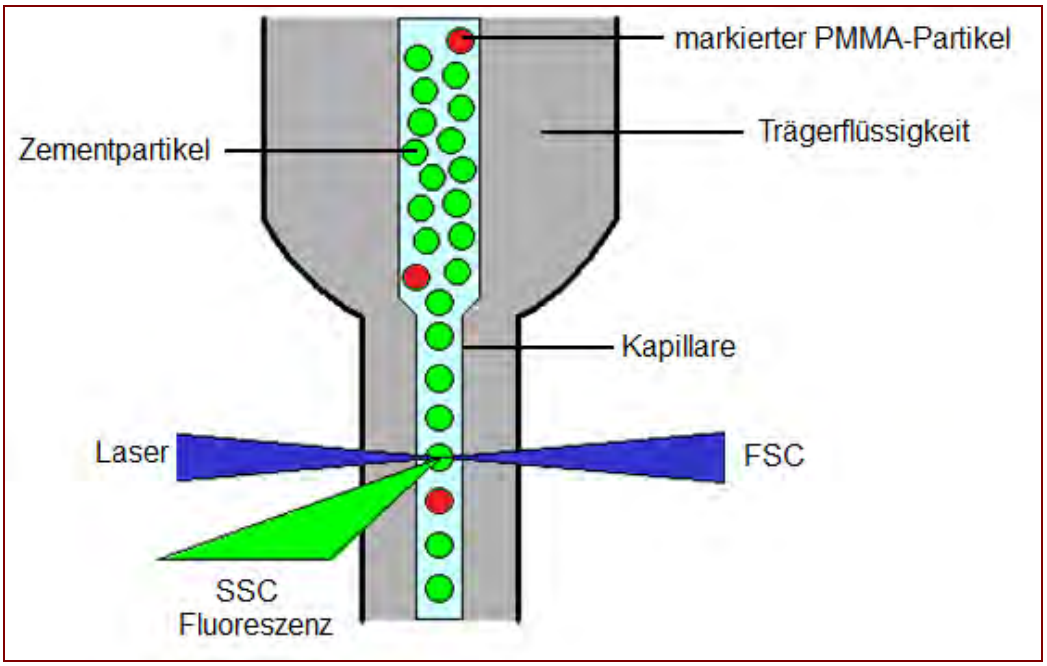


Abbildung 1: Funktionsweise der hydrodynamischen Fokussierung

Beim Durchtritt eines Partikel durch den Fokus des Lasers wird das Fluorophor zur Fluoreszenz angeregt.

Die ausgelösten Fluoreszenzsignale werden in einem Winkel von 90° zum Laserstrahl gemessen. Um die Fluoreszenzspektren der verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffe in diesem Verfahren zu unterscheiden, werden die gemessenen Signale über Farbteilerspiegel und Bandpassfilter nach ihren Wellenlängen separiert. Anschließend werden die spektralen Signale der einzelnen Filter durch einen Photomultiplier (PMT) in elektrische Signale umgewandelt und als digitaler Datensatz gespeichert.

Durch vorgesetzte Lichtfilter besitzt jeder Photomultiplier nur eine Empfindlichkeit für einen ganz bestimmten Wellenlängenbereich.

Zur Auswertung der Betriebsversuche wurde das Durchflusszytometer Accuri C6 der Firma Becton-Dickinson verwendet (s. Abb. 2). Das Accuri C6 besitzt zwei Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm und 633 nm zur simultanen Anregung verschiedener Fluoreszenzspezies.

Abbildung 2: Becton-Dickinson Accuri C6 [5]

Für jede Probenmatrix müssen in Vorversuchen zunächst passende Kalibrationskurven erstellt werden. Zahlreiche Stoffe im Herstellungsprozess von Zement enthalten nämlich fluoreszierende Störpartikel die zuvor identifiziert und über die Auswahl der richtigen Anregungslaserwellenlänge quasi ausgeblendet werden müssen.

Ohne die Information welche Fluoreszenzen der eingesetzte Marker hat, ist eine Analyse nahezu unmöglich. Dies ist für viele (verdeckte) Anwendungen dieser Markierungssysteme durchaus ein Vorteil, erschwert aber eine nachträgliche Fremdanalyse markierter Materialien. Diese analytische Grundlage stellt daher schon vom Prinzip her eine gewisse Einschränkung der geplanten Einsatzmöglichkeiten im Rahmen einer Qualitätsüberwachung oder Langzeitanalytik dar. Denn ohne eine Kenntnis der Charakteristik der eingesetzten Farbstoffe, können Fremdlabore keine Analyse ihnen völlig unbekannter Proben durchführen. Die Charakteristik der Marker müsste für Fremdanalysen also ggf. hinterlegt werden.

6.2 Probenentnahme

Die unterschiedlichen Entnahmepunkte von Proben sind an die spezifischen Ziele der Untersuchungen geknüpft. Zur Reduktion des Probenahmefehlers wurde bei allen Probenahmen, außer beim Beton, mindestens eine Probe von 500g entnommen. Um eine bestmögliche Homogenität zu gewährleisten, wurde jede Probe vor Aufbereitung zur eigentlichen Analysenprobe nochmals intensiv durchmischt. Aus jeder Probe wurden drei kleine Teilproben mit je 0,5g gezogen, aufgeschlossen und analysiert. Proben am Festbeton wurden durch einfaches Anbohren der Betonwürfel mit einer Schlagbohrmaschine gewonnen.

7. Industrielle Versuche

Für eine Bewertung und möglicherweise Optimierung des Markierungssystems der BASF im Bereich der Zementherstellung wurden zwei industrielle Großversuche an zwei unterschiedlichen Standorten der SCHWENK Zement KG durchgeführt. Ein

Versuch betraf den Einsatz im Bereich einer Markierung von Zement und Beton, ein weiterer Versuch den Einsatz der Marker zur Klärung einer verfahrenstechnischen Fragestellung aus dem Bereich des Mischbettaufbaus mit Steinbruchmaterial.

7.1 Industrieversuch Zementmarkierung

Die industriellen Versuche erfolgten mit Markermaterial aus einer Versuchsanlage der BASF. Die Ergebnisse sollten u.a. dazu dienen, prinzipielle Fehlerquellen des Verfahrens beim Einsatz in der Zementproduktion zu identifizieren und Hinweise auf mögliche Verbesserungsmöglichkeiten der Markerproduktion oder der Nachweisanalytik, für diesen speziellen Einsatzzweck, zu geben. In einem ersten Betriebsversuch über mehrere Wochen am Standort Karlstadt der SCHWENK Zement KG wurden dafür über 10.000 Tonnen Klinker und etwa 10.000 Tonnen Zement markiert. Das Material wurde entlang verschiedener Produktionswege, von der Zementmahlung mit Beprobung des Siloein- und Siloauslaufes, über Versandproben des Zementes bis hin zu Fertigbetonproben bei zwei ausgewählten Fertigteilkunden, verfolgt. Proben der markierten Zemente wurden zudem im Betonlabor des Werkes unter Verwendung unterschiedlicher Betonrezepturen verarbeitet und zur Musterbeprobung für Festbetonanalysen zur Verfügung gestellt. Die Anpassung der Analytik zu den jeweiligen Proben erfolgte in den dafür spezialisierten Labors der BASF.

7.1.1. Ergebnisse und Diskussion

Als günstigste Markierungsposition stellte sich die Aufgabe direkt vor Zementmühle, im speziellen Fall auf das Klinkerdosierband, dar.

Die erste große Fehlerquelle trat hier bereits bei der kontrollierten Belegung oder Dotierung des Zementes während der Zementmahlung auf. Zwar konnte über die Dosierpumpe ein sehr konstanter Durchsatz der Markierungssuspension eingestellt werden, jedoch stellte der Abgleich auf die teilweise schwankenden Materialmengen während der Mahlung eine Herausforderung dar. Die Standardabweichung der Belegung hat unmittelbare Auswirkungen auf die Genauigkeit der bestimmten Wiederfindungsrate in der Endanwendung. Bei einer Belegungsgenauigkeit von (10,0 ± 0,1) g Farbpolymere je Tonne Zement (10 ppm) resultiert bereits ein Fehler des Zementgehaltes einer Festbetonprobe von etwa ±1%. Für rein qualitative Nachweise hat sich eine Nachweisgrenze von etwa 1 ppm im Zement als machbar herausgestellt. Quantitative Nachweise sollten aber mindestens im Dosierbereich von 10 ppm des Markers liegen. Wenn möglich sollte die Dosierung mit den Prozessleitsystemen bzw. den Wägesystemen der Anlage gekoppelt sein.

Ein weiteres Problem für die genaue Einbringung von Marker ins Produkt ergab sich aus der Teilchengrößenverteilung der Polymerpartikel in der Markersuspension. Die Bestimmung des quantitativen Zementgehaltes basiert auf der Auszählung einzelner fluoreszierender Polymerpartikel in der Probe. Diese steht im Verhältnis zur eingebrachten Belegungskonzentration im Herstellprozess und der Konstanz der sogenannten Widerfindungsrate. Die Versuche zeigten, dass im Zementmahlprozess langfristig zwar konstante aber nicht immer 100%ige Widerfindungsraten der Partikel möglich sind. Übliche Raten lagen bei etwa 80%. Damit wahrheitsgetreue Ergebnisse geliefert werden, muss idealer Weise angenommen werden, dass bei einer gleichbleibenden Dosierung nach dem Feststoffgehalt des Markers in der Suspension,

auch konstant immer die gleiche Partikelanzahl zugegeben wird. Die Dosierung der Markerlösung erfolgte volumetrisch. Die Belegung, z.B. des Klinkers, mit einer angepassten Dosierung an Polymerdispersion erlaubt daher nur unter Einbeziehung einer chargenspezifisch bekannten Partikelgrößenverteilung den Rückschluss auf die ursprüngliche Belegung des Zementes mit einer konstanten Partikelanzahl.
Um das Markierungssystem dann auch noch zur Bestimmung des quantitativen Zementgehaltes im Festbeton einsetzen zu können, sollte daher für jede Charge ein Korrekturfaktor für die Dosiereinstellung bekannt sein, welcher die chargenspezifische Partikelgrößenverteilung ggf. berücksichtigt. Dies nur um sicherzustellen, dass dauerhaft eine konstante Anzahl an markierten Polymerpartikel in den Massenstrom eingebracht wird. Wesentlich vorteilhafter wäre natürlich der Einsatz einer exakt monodispersen Partikelgrößenverteilung bzw. zumindest einer exakt definierten Partikelgrößenverteilung mit einer stark reduzierten Verteilungsbreite. Die Gleichmäßigkeit dieser Parameter liegen aber in der Verantwortung des Herstellers der Markersuspensionen und dürfte im Rahmen dort etablierter Qualitätssicherungskonzepte gelöst sein.

Die Duktilität und Scherstabilität der Partikel korreliert bei ihrer Produktion mit den Herstellbedingungen, insbesondere der Temperaturführung. Besonders die mechanische Stabilität bei der Probenahme im Festbeton (Bohren!) aber auch die Scherstabilität in der eigentlichen Zementmahlung, ist zu berücksichtigen. Es konnte gezeigt werden, dass die Markerpartikel mit einer ausreichenden mechanischen- und thermischen Stabilität vorliegen, die auch die harten Bedingungen der Zementmahlung überstehen. Für andere Prozesse oder Beanspruchungsarten sollten aber Vorversuche diesen Aspekt absichern.

Aus den qualitativen und quantitativen Versuchen zum Nachweis im Festbeton ergaben sich zahlreiche Hinweise zu möglichen Fehlerquellen, welche in der Praxis der Betonherstellung zu berücksichtigen sind.

Insbesondere die interne Kreislaufführung des Frischbetonrecyclings zur Aufbereitung des Restbetons und des Restwassers stellt in diesem Zusammenhang ein verfahrenstechnisches Problem dar. Rückmengen von Beton oder Mörtel, die beim Reinigen von Mischern, Pumpen und Produktionsflächen im Werk anfallen, sowie nicht eingebauter Beton der über die Fahrzeugmischer ins Werk zurücktransportiert wird, kann durch das Frischbetonrecycling aufgearbeitet und der Produktion erneut zugeführt werden. Insgesamt machen die Rückmengen etwa 2,5 % des Produktionsvolumens eines Betonwerks aus [6]. Hieraus kann die Relevanz von Vermischungseffekten bei der Verwendung markierter Zemente abgeschätzt werden. Beim Einsatz markierter Bindemittel führt das Frischbetonrecycling also zur Vermischung oder Anreicherung der diversen Fluoreszenzmarker im Produktionsprozess. Zum einen über den im Restwasser enthaltenden, markierten Zement, zum andern über die, an der recycelten Gesteinskörnung anhaftende Markierung.

Insgesamt muss bei der Analyse der Produkte also beachtet werden, dass nie sichergestellt sein kann, dass nur der gewünschte Farbstoff als qualitatives Authentifizierungsmerkmal enthalten ist. Verfahrenstechnisch bedingt können immer Verunreinigungen unterschiedlicher Farbstoffcodes auftreten, die sich jedoch in ihrem prozentualen Gehalt stark unterscheiden. Besonders mit Blick auf die Schlagworte ‚Recycling' und ‚Ressourceneffizienz' könnten sich hier für

Qualitätssicherungskonzepte langfristig Probleme ergeben. Änderungen in der Betriebspraxis haben schon eine andere, in der Vergangenheit bereits untersuchte Methode zur Identifizierung von Klinker, unpraktikabel gemacht. Bei dieser Methode führte der vermehrte Einsatz von Sekundärroh- und Brennstoffen dazu, dass die in Vergangenheit noch standortspezifische Spurenelementverteilung aus den Roh- und Brennstoffen, in der Praxis nicht mehr angewendet werden konnte. Der Eintrag von Spurenelementen aus den Sekundärstoffen überlagerte die natürliche Verteilung.

7.2 Industrieversuch Rohmaterialmarkierung beim Mischbettaufbau

Der zweite Einsatz der Marker setzte ganz am Anfang der Herstellung von Zement an. Eine hohe Güte und Gleichmäßigkeit des Produkts Zement setzt eine weitgehend homogene Zusammenführung der unterschiedlichen Rohmaterialqualitäten aus dem Steinbruch voraus. Dazu wird das Rohmaterial üblicherweise in Mischbetten homogenisiert. Am Standort Mergelstetten der SCHWENK Zement KG wird nach der Chevron-Methode über die Haldenmitte mit einem Bandabsetzer das Rohmaterial in übereinanderliegenden Schichten (Layer) aufgeschüttet. Dabei entsteht ein dachförmiger Aufbau eines Mischbetts, dargestellt in Abbildung 3. Diese Methode erlaubt bei zwei Längsmischbetten den kontinuierlichen Auf- und Abbau eines ausreichenden Rohmaterialvorrates. Das für den Versuch eingesetzte Mischbett Ost weist in seiner maximalen Größe eine Länge von 96,7 m auf, mit einer maximalen Füllmasse von 27.690 t, bestehend aus 448 Layern. Nach vollständigem Aufbau der Halden werden diese mit einem Brückenkratzer quer zum Mischbett wieder abgetragen und als Schottergemisch zur Rohmahlung ins Zementwerk transportiert. Durch die Homogenisierung im Mischbett lassen sich Vergleichmäßigungsraten von etwa 70-90 % erzielen und natürliche Schwankungen im Steinbruchmaterial weitgehend ausgleichen. Dies gelingt am Standort Mergelstetten so gut, dass keine Dosierung von Korrekturmaterial vor der Rohmühle erfolgt.

Abbildung 3: Haldenquerschnitt nach der Chevron-Methode

Die Idee hinter dem Betriebsversuch „Mischbettmarkierung“ bestand einerseits in einer Kontrolle des tatsächlichen Homogenisierungseffekts des Mischbetts, andererseits in der Überprüfung seines strukturellen Aufbaus in den einzelnen Mischbettlagen. Das Ziel des mehrtägigen Betriebsversuchs im Zementwerk Mergelstetten der SCHWENK Zement KG war eine verfahrenstechnische Überprüfung der Verteilung unterschiedlicher Rohstoffkomponenten während des Auf- und Abbaus eines Längsmischbettes.

Dazu wurde kalksteinreiches Gestein aus dem einem Teil des Steinbruchs und die tonreichen Gesteine des blauen Mergels aus einem anderen Bereich des Steinbruchs,

mit zwei unterschiedlichen Fluoreszenzfarbstoffen markiert. Zur Untersuchung des Layeraufbaus wurden manuelle und automatische Roh- und Ofenmehlproben analysiert. Unterbrechungen der Rohschotterzufuhr beim Mischbettaufbau, sowie möglicherweise ungleichmäßige Bandbelegungen, sollten sich durch schwankende Wiederfindungsraten der Farbpartikel bemerkbar machen. Das relative Verhältnis der Marker sollte zudem Rückschlüsse über den Aufbau der beiden markierten Gesteinqualitäten im Mischbett erlauben.

Zur Kennzeichnung der vorwiegend kalksteinreichen Gesteine wurde eine Polymerdispersion mit dem Fluoreszenzfarbstoff „Lumogen Gelb“ und einem Farbpartikelanteil von 9,69 wt.-% verwendet. Zur Markierung der tonhaltigeren Gesteine kam der Fluoreszenzfarbstoff „Lumogen Rosa“ mit einem Farbpartikelanteil von 9,67 wt.-% zum Einsatz.

Die Zugabe der Polymerdispersion erfolgte über ein Pumpsystem auf das Gesteinsförderband direkt nach dem Brecher und vor Eintritt in die Mischbetthalle. Zur Sicherung einer gleichmäßigen Zugaberate wurde eine Pumpe mit Schneckengetriebe eingesetzt. Dieses Schneckengetriebe arbeitet zwangsfördernd, so dass hydrodynamische und statische Effekte, die ansonsten zu Schwankungen der Pumpleistung führen, vermieden werden konnten.

Die Gesamtgesteinsmenge des aufgebauten Mischbetts betrug 21.001 t. Insgesamt wurden 1.606 kg Lumogen Rosa und 1.561 kg einer gelben Polymerdispersion zugegeben. Das aus dem Mischbettmaterial erzeugte Rohmehl sollte nach Auswertung der Daten rechnerisch eine Konzentration von 7,4 g der pinken Farbpartikel und 7,2 g der gelben Farbpartikel, unter Annahme einer homogenen Verteilung, je Tonne Rohmaterial enthalten.

Insgesamt wurden 290 Proben an drei Probenahmestellen gezogen. Dazu zählen die beiden Rohmühlen und die Probenahmestelle für Ofenmehl.

7.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der Versuche zeigte, dass die Widerfindungsraten der beiden Markervarianten mit 59 bzw. 61% vergleichbar sind. Das ist wichtig, da stark unterschiedliche Raten, z.B. aufgrund einer unterschiedlichen Scherstabilität oder unterschiedlich genauer analytischer Nachweisempfindlichkeiten der beiden Fluorenszenzmarker, sichere verfahrenstechnische Aussagen zumindest erschweren würden.

Die beiden beim Aufbau markierten Stoffströme wurden zwei unterschiedlichen Rohmühlen zugeführt (MT6 und MT7) und finden sich sowohl in den beiden Mühlen, als auch bei den Ofenmehlproben, im gleichen zeitlichen Muster wieder. Als Beispiel sei in Abb.4 der Verlauf der gefunden Markerpartikel im Ofenmehl über den mehrtägigen Abbau des markierten Mischbettes gezeigt. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass beim Ofenmehl auch Staubkreisläufe im Ofensystem eine Rolle spielen. Eine Detailauswertung liefert hier noch interessante Informationen auf die in diesem Rahmen jedoch nicht eingegangen werden kann.

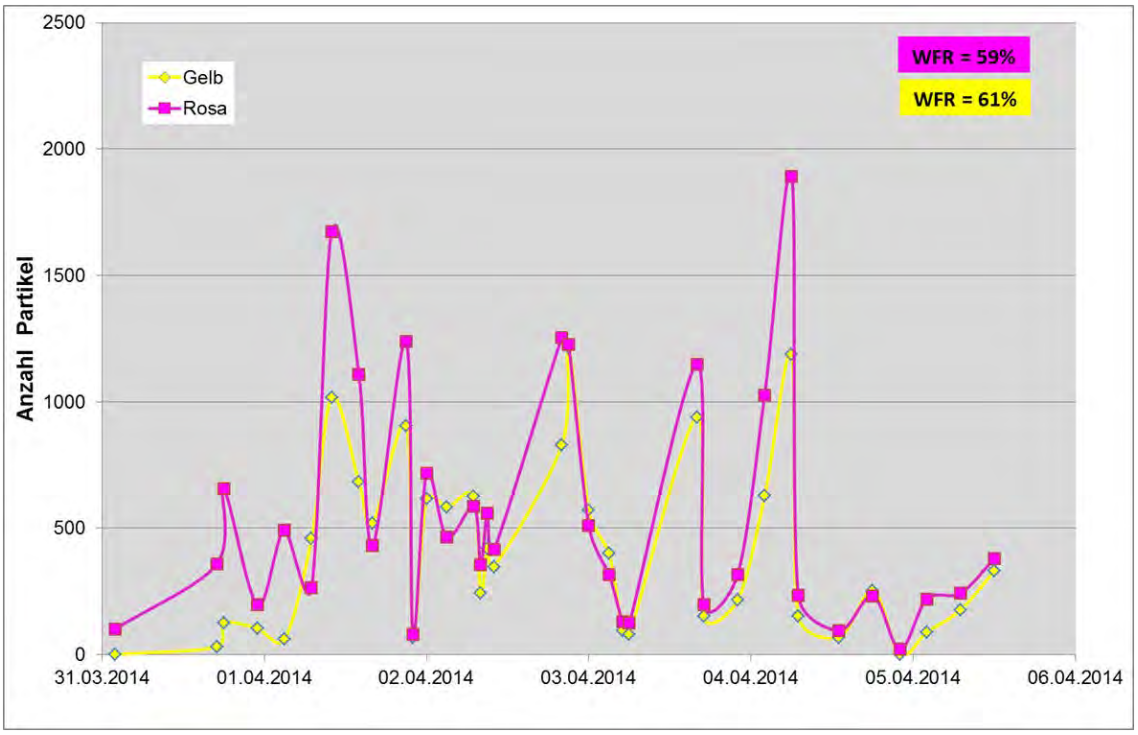


Abb. 4: Markerpartikel aus den Stoffströmen Kalkstein und Mergel während des Abbaus des Längsmischbettes (Probenahme Ofenmehl).

Eine andere Darstellungsart, um den Sachverhalt eines nahezu konstanten Markerverhältnisses darzustellen, ist der gegenseitige Auftrag der Partikelkonzentrationen gegeneinander. Als Beispiel hierzu die gefundenen Partikelmengen an rosa und gelbem Marker in den Proben der sogenannten Mahltrocknung 7 (MT7).

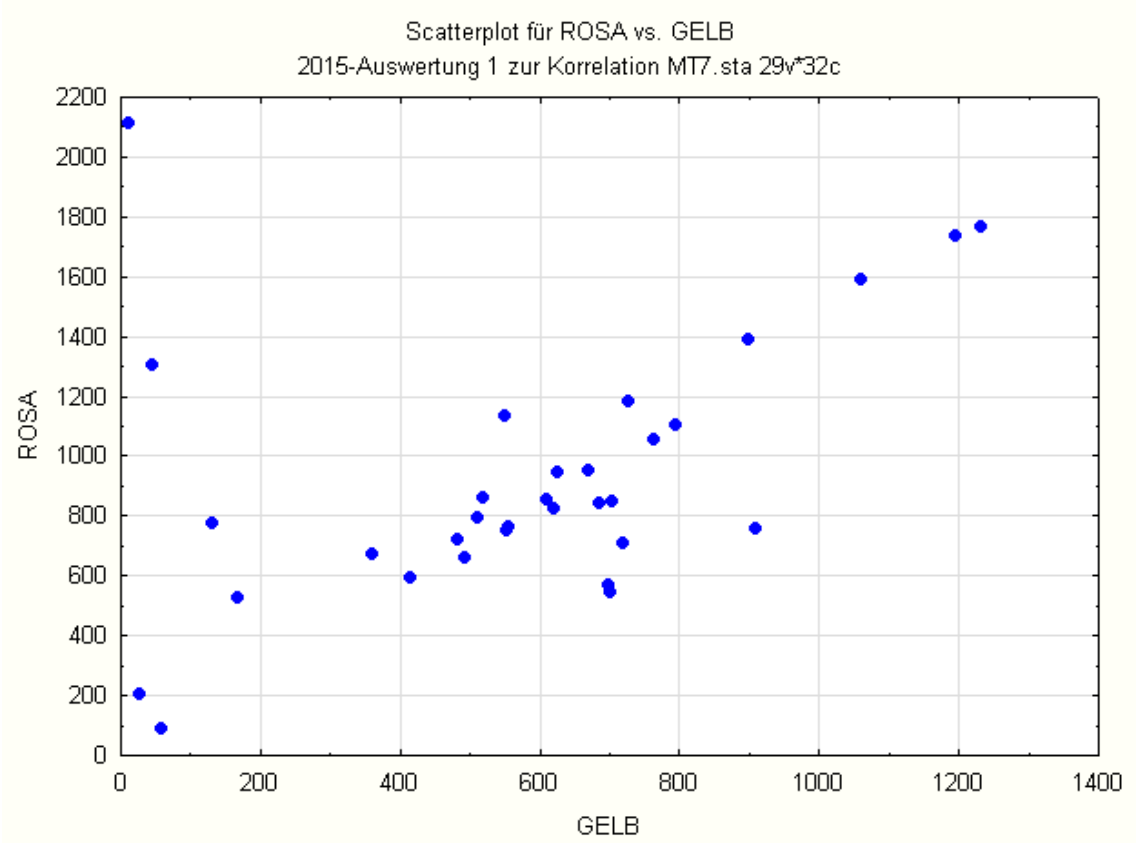


Abb: 5: Scatterplot der Anzahl Markerpartikel im Stoffstrom Kalkstein und Mergel während des Abbaus des Längsmischbettes (Probenahme Mahltrocknung 7).

Man erkennt allerdings auch, dass es durchaus einige Proben gibt, bei denen das Verhältnis der Partikel nicht dem eingestellten Verhältnis entspricht. Die ersten beiden Proben enthalten z.B. überwiegend Partikel des Typs ROSA, also aus dem mergelreichen Material. Wenn man diese Informationen dann mit den chemischen Analysen aus der RFA vergleicht, erkennt man, dass beim Anschnitt des Mischbettes ein sehr niedriger Kalkstandard von nur etwa KST=84 erreicht wurde. Wie erwartet, ist dies auf den hohen Mergelanteil zurückzuführen.
Die detaillierte Gegenüberstellung der chemisch mineralogischen Informationen mit den Daten aus der Nanomarkierung zeigt, dass dieses Mischbett recht homogen aufgebaut war und nur beim Anschnitt kurzzeitig Inhomogenitäten aufgetreten sind.

8. Zusammenfassung

Versuche mit einem System von fluoreszierenden Markern - MasterCem der BASF - im Bereich der Produktion von Zement und Beton, zeigen deren prinzipielle Einsatzfähigkeit, besonders zur Klärung interessanter verfahrenstechnischer Fragen im Rahmen von Betriebsversuchen. Dies dürfte auch das zunächst wirtschaftlich interessanteste Einsatzfeld der Marker darstellen. Im Rahmen von Anlagenversuchen und verfahrenstechnischen Optimierungen können solche Markersysteme bereits heute extrem hilfreich sein. Dazu gehört die Beantwortung von Fragen wie:

1. Der Identifikation von Klinkern aus unterschiedlichen Produktionszeiträumen in unterschiedlichen Endprodukten
2. Die Bestimmung der Zeiträume bis Versuchsmaterial im Endprodukt erstmals auftaucht oder nicht mehr nachweisbar ist
3. Die Klärung von Fragen zu Vermischungen von Zementsorten oder Mischungsverhältnissen identischer Sorten, die auf unterschiedlichen Mühlen produziert wurden
4. Die Bestimmung des Alters bzw. der Lagerdauer von Silozementen
5. Der Bestimmung von Prozessdurchlaufzeiten von Zwischenprodukten der Zementproduktion
6. Die Bestimmung und Kontrolle der Dauer von Sortenwechseln bei der Zementmahlung
7. Die Klärung von Fragen zur Zirkulation oder dem Verbleib von Stäuben in Kreislaufprozessen
8. Die Bestimmung von Homogenitätskennzahlen von Mischprodukten
9. Die Verbesserung der Zuordnung von Prozessdaten der Klinkerproduktion zu den Zementeigenschaften
10. Die Bestimmung der Zeitpunkte bis zum Erreichen verfahrenstechnischer Gleichgewichte
11. Die Kontrolle der Zugabezeitpunkte, Arten und Mengen von Mahlhilfen oder anderen, analytisch im Endprodukt schwer nachweisbarer, Zusatzstoffe

Bei genauer Versuchsplanung und guter Vorbereitung sind nicht nur qualitative sondern auch quantitative Aussagen möglich.

Eine quantitative Bestimmung des Bindemittelgehaltes im Beton, über bereits bei der Zementherstellung markierte Zemente, ist zwar möglich, es müssen für eine ausreichende Genauigkeit und rechtssichere Auswertung aber noch einige verfahrenstechnische und analytische Randparameter berücksichtigt werden die zumindest in den ersten industriellen Versuchen noch nicht sicher zu steuern waren. Mit das größte Problem einer dauerhaften Markierung stellen die fast unvermeidlichen Materialverschleppungen, Materialeintrag aus An- oder Abreinigungskreisläufen, sowie die notwendigerweise sehr genaue Anpassung relativ kleiner Markermengen an die sehr großen Massenströme der Zementherstellung dar.

Die Realisierung der ursprünglichen Idee, eine Markierung zum Zweck der quantitativen Zementgehaltsbestimmung auch dauerhaft einzusetzen, ist im derzeitigen wirtschaftlichen Umfeld zudem betriebswirtschaftlich fraglich. Besonders für eine rechtssichere Markierung sind noch weitere Großversuche zur Klärung wichtiger Parameter notwendig, die sich erst im Verlauf dieser ersten industriellen Zementmarkierungsversuche als kritisch herausgestellt haben. Der Einsatz des getesteten Markersystems im Rahmen eines zertifizierten Qualitätssicherungskonzeptes für Massenbaustoffe, ist daher noch weiter zu prüfen und zu optimieren.

Die prinzipielle Möglichkeit einer quantitativen Analyse des Zementgehaltes im Festbeton ist aber, bei Kenntnis des eingesetzten Markers, möglich.

9. Literatur/ Referenzen

[1] D. Stephan, R. Härdtl, *Beton* **2003**, *53*, 66–73.

[2] D. Stephan, R. Härdtl, *Qualitative und quantitative Analyse von erhärtetem Beton*, Weimar, **2002**.

[3] P.Boos, J.Horsch, T. Neumann, *Streitfrage: Zementgehalt im Festbeton*, VDZ Fachtagung Zementchemie, Düsseldorf 19.3.2015

[4] L. Ambrosini, H-P.Kaub, *Going with the flow*, International Cement Review 05-**2015**, 85–86.

[5] Becton-Dickinson, "Accuri C6", zu finden unter http://www.bdbiosciences.com/instruments/accuri/index.jsp.

[6] Verein Deutscher Zementwerke e.V., "Kompendium Zement und Beton. Recycling im Betonbau", zu finden unter http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/KompendiumZementBeton/2-16_Recycling.pdf.

Ansprechpartner/ Autor:

Dr. Hendrik Möller, SCHWENK Zement KG
Hindenburgring 15, 89077 Ulm
moeller.hendrik@schwenk.de

Pöllmann,H.

Mineralogical Strategies to reduce CO_2 in the fabrication of alternative cements

1. Introduction

Different strategies for the production of cementitious materials on the basis of mineralogical argumentations are described. Besides optimization of technologies like sintering and grinding and electrical energy, the main production of CO_2 can be derived from the decarbonization of limestone. Therefore a main goal of development for future cementitious materials should be a reduction of the relevant raw materials and clinker phases due to their CO_2 – production [20, 33, 46]. The amounts of available industrial residues like slags and ashes as cement additives cannot supply the demand of an increasing production of cementitious materials based on composite cements. Therefore natural materials which are available in large quantities will play a strong role in the future. Also new cement types with different clinker minerals, different raw materials, composite cements and activation methods and mineralization admixtures for increased reactivity are some of the possibilities which can be used. Some of these possibilities are still investigated at laboratory scale whereas others already are scaled up to application size.

The production of cement and concrete generates CO_2 which is about 5% of the total produced amount worldwide. Building materials and especially concrete is the mostly used material in the world and the production of cement is still increasing. To reduce this amount of CO_2 different ways must be in our focus. Varying possibilities for finding alternatives must be taken into account when thinking about possibilities to reduce the total carbon dioxide contents of raw materials.

In the production of cement about 70 % of CO_2 are coming from the raw materials, less than 30 % from the fuel and about 3 % from electrical energy. The basic reaction is based on the decomposition reaction of calcium carbonate :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

The deepest impact for CO_2-reduction therefore can come due to industrial replacement strategies based on processes which do replace CO_2- producing

raw materials. But also thinking about some sequestration of CO_2 by the reactants of the cement is a possible way of thinking.

The different strategies for CO_2-reduction in cement materials which can be followed is summarized :

1. Replacement of cement clinker by addition of different other raw materials to produce composite cements
2. Replacement of limestone by CO_2-free natural and industrial raw materials
3. Increase of reactivity of clinker minerals leads to a reduced amount of cement materials in cement application
4. Reductions in the process conditions (reduced temperatures, other phases, mineralizers, grinding aids, total efficiency of processes)
5. Definition of clinker minerals with reduced CO_2-output, but different compositions
6. Activation of slowly reacting cements by introducing highly reactive clinker minerals
7. Production of clinker minerals with increased specific surface and increased reactivity
8. Activation of clinker minerals
9. Cement clinkering using mineralizers
10. Hydration reaction replaced by carbonation process

This can be done by applying and adapting the following procedures :

1. Composite cements (OPC + Limestone, Pozzolanes, fly ashes, blast furnace

   slag, industrial residues, calcined clay)

2. „New“ cement types : Belite-, Alinite- from MSWI-ashes, Sulphoaluminate-

   cement , Mg-based cements

3. New types of cements based on oxyde components

4. New types of reactions (hydration versus carbonation)

What also has to be taken into account, is, that we must use materials composed of elements which are available in these high quantities as we do produce cementitious materials. It is obvious that slags and other industrial residues can be used and should be used under environmental concerns, but

the total demand for cements cannot be supplied, because insufficient amounts are produced by industry as a byproduct for being able to fulfill all replacements in cement materials. Therefore other natural materials like pozzolanes, calcined clays and other geo-raw materials are in the focus [1-11, 13-19, 21-26, 28-32, 34-37, 39-45, 47-80, 82-87, 89-92, 94-98].

2. Strategies for CO_2-reduction

2.1. Development and use of Composite cements

This strategy follows the route of mixing clinkers with different amounts of materials not providing some CO_2-contents like slags, ashes, pozzolanes and getting the positive reducing effect by reducing the amount of clinker in the different cements. The main goal is the use of industrial residues and natural and artificial products with low CO_2-contents. This can even be improved by trying to introduce a technique that the newly formed phases can bind CO_2 by a carbonization process. The change in raw materials is based on different alternative materials with low amounts of toxic elements which must be bound in mineral reservoir structures [81, 93]. Their chemo-mineralogical composition is given in figure 1. Typical materials can be divided in :

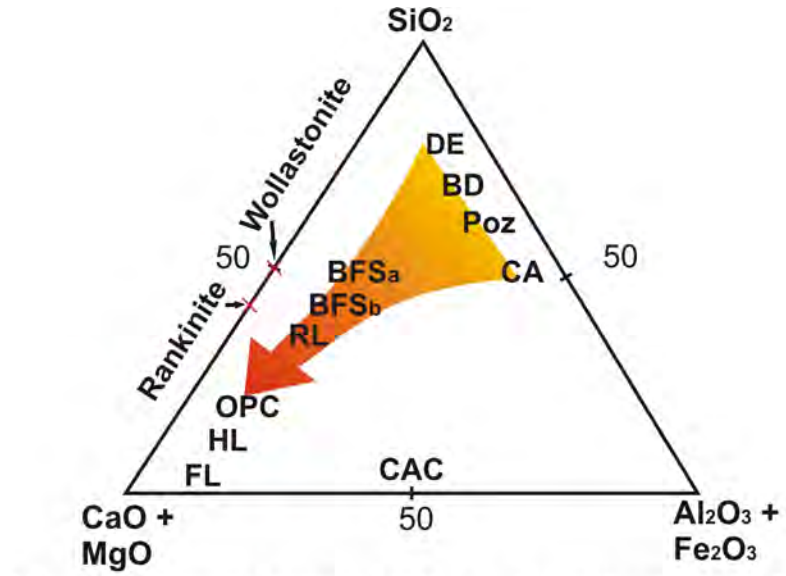
A) CO_2-decreased raw materials

B) CO_2-free raw materials

C) CO_2-sequestring raw materials

D) Secondary raw materials

E) Cement replacement materials



DE	=	Diatomic Earth	BFSa	=	Blast Furnace Slag, acid
BD	=	Brick Dust	BFSb	=	Blast Furnace Slag, basic
CA	=	Coal Ash	OPC	=	Ordinary Portland Cement
HL	=	Hydraulic Lime	CAC	=	Calcium Aluminate Cement
Poz	=	Pozzolan	FL	=	White (Fat) Lime
RL	=	Roman Lime			

Fig.1 : Artificial and natural cementitous materials with varying CaO-contents
Basically by using these options from A to- E the reduction of CO_2 can be obtained using the following development strategies:

1. Development of cements with the additions of natural and artificial pozzolanic materials

2. Development of different types of new cements with different clinker compositions, raw materials and supplementary materials :

3. New cements with different hardening effects (hydration and carbonation)

2.2. “New” cement types and techniques

Starting with the compositions of OPC and its CO_2-contents different possibilities for new cement types are summarized giving examples:

A) Alcali activated Geopolymer cements like Zeobond, Blue world crete, Banah CEM and others

B) Calciumsulfoaluminate based cements from different industrial producers and Calciumsulfoaluminate based cements with increased contents of Belite and Ferrite

C) Eco cement like Alinite cement made from municipal solid waste incineration ashes

D) Calcined clay and Puzzolan cements

E) Mg-Cement based on magnesium oxide, basic magnesium oxides and silica

F) Carbonation reactions used in cements like Solidia-Cement technology

G) Hydrothermal Celitement technology

G) Special cements based on good availability of local secondary cementitious materials

H) Cement production based on gypsum and sulfuric acid production (Müller-Kühne method)

$$3CaSO_4 + SiO_2 + 3H_2O \rightarrow Ca_3SiO_5 + 3H_2SO_4$$

anhydrite + silica + water → C_3S (Alite) + sulfuric acid

Some techniques in defining the optimal clinker compositions on the basis of CO_2 –reduction for their main mineralogical compositions are given in the following image 2, based on Portland cement and Sulfoaluminate cement and the potential of Ferrite in these cement types. Also other clinker minerals can be formed due to the compositions of the raw materials and the sintering conditions used. The clinker minerals with the highest C/S-ratio are to be replaced due to their high CO_2-output, but with lower C/S-ratios the reactivity of phases decreases. Therefore the replacement of C_3S by other calcium silicates with lower C7S-ratio must be accompanied by some different minerals like Yeelimite

or Brownmillerite. A comparison of OPC with CSA cement and a Ferrite rich cement is schematically shown in figure 2.

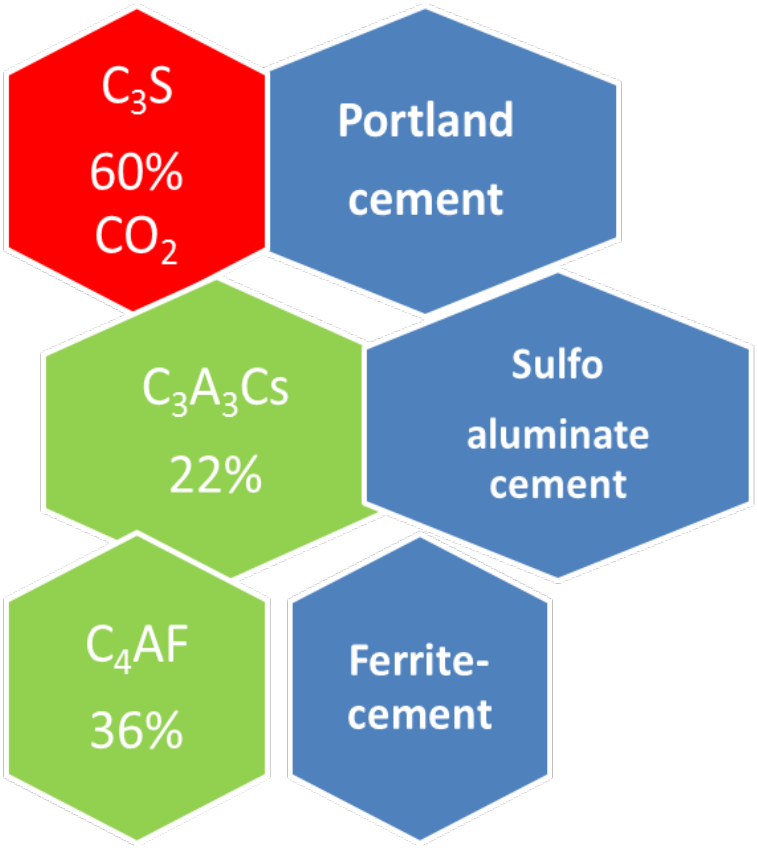


Fig.2: CO_2-production of different cement types based on the content in main phase

Thus replacement of Alite by other hydraulic minerals in the different clinkers can lead to the predicted carbon dioxide reduction. The relevant raw meal CO_2-values (MW CO_2/MW resulting phase) for some important phases is given in table 1.

Based on limestone raw materials some examples of phases are given in table 1. Other potential calcium bearing minerals like wollastonite and anorthosites are discussed. Gypsum is used as a raw material in cements based on the Müller-Kühne technique.

Tab. 1: Raw meal CO_2-values of some cement clinker values

Phase	g of CO_2 per g phase	Raw materials
C_3S Alite	0.58	$3CaCO_3/SiO_2$ - *OPC*
C_2S Belite	0.51	$2CaCO_3/SiO_2$
CS Wollastonite	0.38	$CaCO_3/SiO_2$
C_3A	0.49	$CaCO_3/Al_2O_3$
CA	0.28	$CaCO_3/Al_2O_3$
CA_2	0.17	$CaCO_3/Al_2O_3$
C_2F	0.32	$CaCO_3/Fe_2O_3$
„C_2A“	0.41	$CaCO_3/Al_2O_3$
C_4AF	0.36	$CaCO_3/Al_2O_3/Fe_2O_3$
C_3A_3Cs *Sulfoaluminate*	0.22	$CaCO_3/Al_2O_3/CaSO_4$

It is obvious from table 1, that the change from Alite-dominating clinkers to Belite clinkers does only have a minor effect on CO_2-reduction and taking into account the reduced reactivity of Belite, these clinkers only have restricted influence on CO_2-reduction. Despite, Belite can play an important role, when different raw materials are introduced and the SiO_2 – content of the raw materials is bound to form calcium silicate. Belite also can be accompanied with other clinker minerals like Brownmillerite and Gehlenite which are formed during the high temperature clinkering process. Therefore Belite should be related more to the formation in these cements by using a broad chemical and mineralogical composition of raw materials, than to certify CO_2-reduction. Some additional mineral phases must be investigated as they do combine from sodium, iron, magnesium, titanium, sulfate and others.

For the resulting cement types in comparison some conclusions can be derived from the properties of these minerals in those clinkers as given in table 2. Therefore always a compromise between maximum CO_2-reduction and the

usage of raw materials with different qualities and availabilities must be found. This decision on the quality of raw materials must be made to obtain a mineralogical optimal clinker on an economic basis.

Tab.2: Comparison of 4 main types of CO_2-reduced cements

Cement type	Advantages	Disadvantages
Belite cement	Slight CO_2-reduction Less restrictions for raw materials quality	Low CO_2-reduction, slow hydration, difficult grindability
Calcium Aluminate Cement	High CO_2 reduction	High Aluminum content, expensive raw materials
Calcium Sulfoaluminate Cement	Low formation temperature, Easy grindability, sulfate is necessary	High Aluminum content, expensive raw materials Easy grindability
Belite Sulfoaluminate Cement	Wide range of raw materials and good reactivity Compromise between pure CSA and Belite containing cements	Depending on raw materials strongly variable mineral contents

The described examples lead to the production of a typical cement type of CSA-cements containing the following main minerals in a typical clinker in comparison to classical Portland cement (Fig.3). Minor minerals which are also important are not discussed here. Depending on the composition and quality of the raw materials the main clinker minerals are accompanied by other silicon and iron containing minerals. The resulting probable types based on Sulphoaluminate clinkers [12, 78, 80, 88] are summarized in table 3. The incorporation of iron into Yeelimite in pure systems is restricted to small amounts with limited diadochic substitution to $3CaO{\cdot}3(Al_{0.95}Fe_{0.05}){\cdot}CaSO_4$. The presence of high iron contents therefore should lead to the formation of brownmillerite.

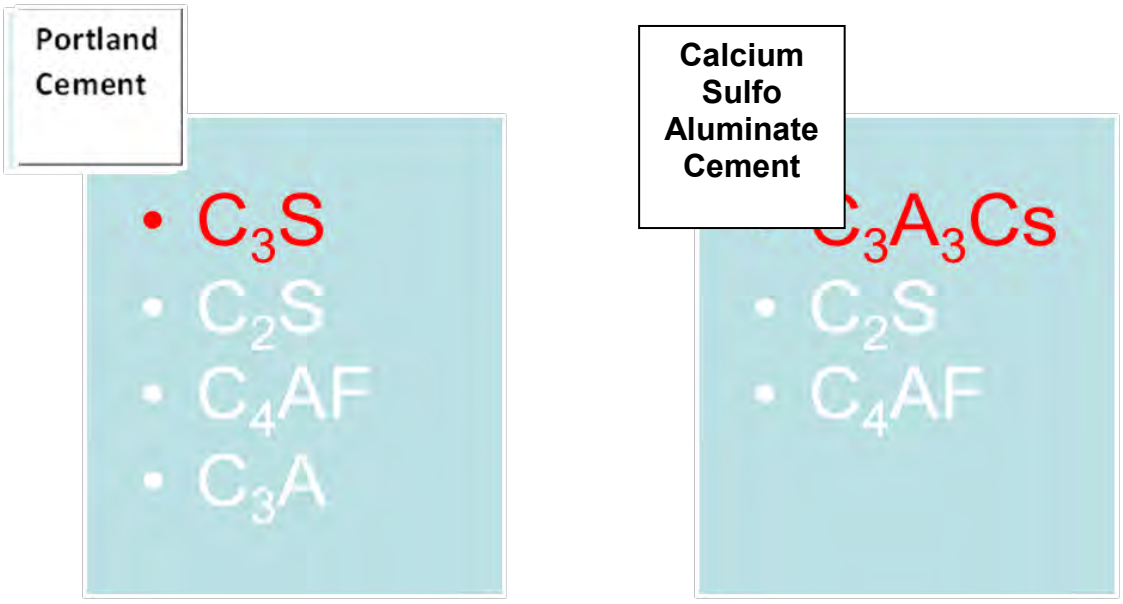


Fig.3: Comparison of main minerals in Portland- and CSA-cements

According to their mineralogical compositions and main minerals various types of Sulphoaluminate containing cements can be described due to their chemistry and mineralogy (table 3). Additional phases can be present caused by varying raw meal compositions.

Tab.3: Different types of Sulphoaluminate clinkers based on their main clinker minerals

Sulfoaluminate – Belite cement	SAB-cement
Belite-Sulfoaluminate cement	BSA-cement
Sulfoferroaluminate – Belite cement Yeelimite with replacement of Al by Fe?	SFAB ?
Belite – Sulfoferroaluminate cement Yeelimite with diadochic substitution of Al by Fe?	BSFA ?
Belite – Sulfoaluminate – Ferrite cement	BSAF
High – iron Sulfobelite cements (Ferrite-Phase up to 45%)	FSB
Belite-Sulfoaluminate-Ternesite cements	BCT

The replacement of Aluminum by iron in the structure of Yeelimite is doubtful [80]. Low aluminum contents of the raw meal can lead to cements with Ternesite as clinker mineral (BCT-cements).

2.3 Increased reactivity of synthesized phases

Different clinker minerals can be synthesized in the laboratory with increased reactivity, which would lead to some reduced amounts of cements inm later applications to get the same properties. The following chapter explains shortly how these enhanced reactivity can be obtained in the laboratory yet. The solid state synthesis is replaced by a Polymer synthesis or Pecchini method.

A comparison of the reduced sintering temperatures is given in table 4. Some results on the increased reactivity of Brownmillerites were described by [81]. Depending on their increased specific surface and composition the clinker minerals show some increased reactivity.

A different method could be also the presence of a highly reactive clinker mineral as activator in a slow reacting cement material. Some of these clinkers are Belite-Fluoroaluminate clinker, Brownmillerite-Fluoroaluminate-Belite clinker, Belite-Fluoroaluminate- Calciumsulfoaluminate ± Ferrite clinkers.

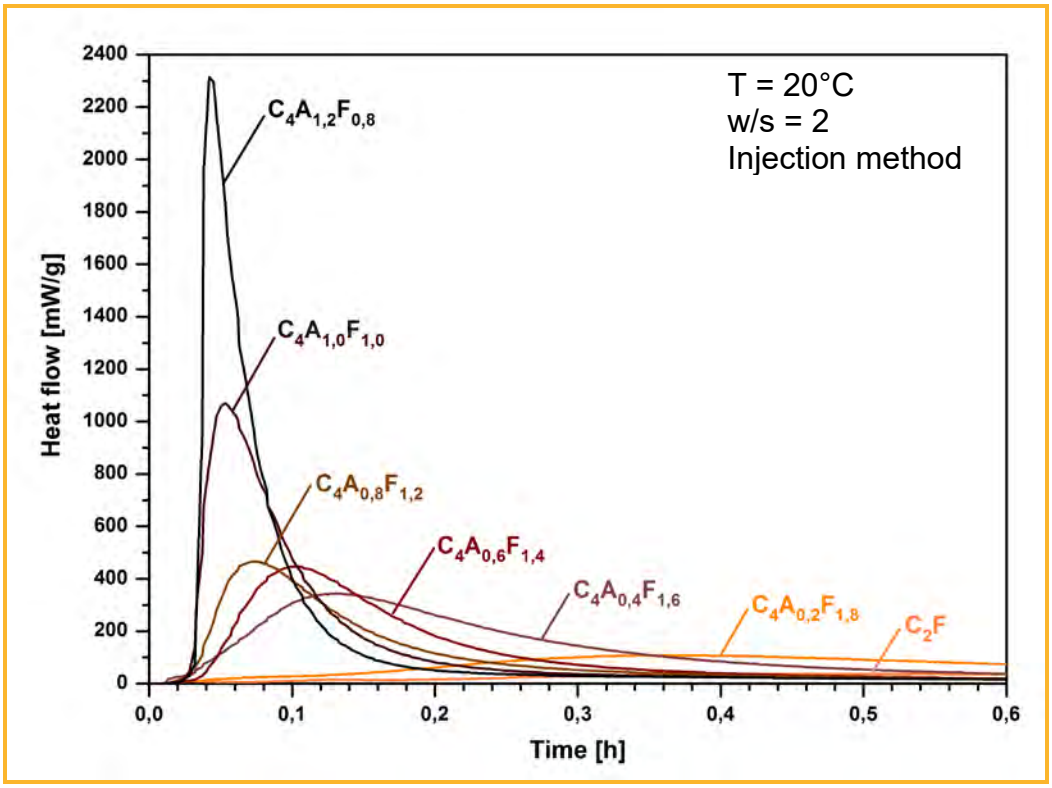


Fig.4: Heat flow diagrams of different brownmillerites, synthesized at 1000°C [81]

Using the laboratory syntheses techniques many cement minerals can be obtained at lower temperatures with increased reactivities (table 4). Also new grinding possibilities can help to enlarge the specific surface. There is presently no upscaling described, which can be used for these syntheses technologies in direct applications for large quantities.

Tab. 4: Synthesized clinker minerals at reduced temperatures (< 950°C) [81]

Phase	**Polymer Synthesis**	**Solid State Synthesis**
$2CaO{\cdot}SiO_2$ (C_2S)	**650°C ($\alpha`_L$-C_2S)**	1400°C (β-, γ-C_2S)
$Ca_2(Al_xFe_{2-x})O_5$ with 0<x<0,4	**700°C**	1250°C
$CaO{\cdot}Al_2O_3$ (CA)	900°C (orthorhombic)	1500°C (monoclinic)
$2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (C_2AS)	900°C*	1250°C
$5CaO{\cdot}3Al_2O_3$ (C_5A_3)	900°C	-
$CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (CAS_2)	900°C (monoclinic)	1250°C (triclinic)
$Ca_{5,3}\square_{2,7}Al_{10,7}Si_{5,3}O_{32}$	950°C	-

2.4. Different Carbonate minerals

Due to the strategy of hydration or carbonation different new types of minerals can be formed after these processes which do include reduction of CO_2 by later carbonation effects. Table 5 gives some examples of carbonated calcium silicate carbonates. Carbonate can be bound into silicates but also during the hydration products of the aluminate phase as pure and solid solutions of the Aluminate phases.

Tab. 5: Carbonate containing calcium silicates

Mineral name	Chemical composition
Scawtite	$Ca_7[Si_6O_{18}](CO_3).2H_2O$
Fukalite	$Ca_4[Si_2O_6](CO_3).(OH)_2$
Tilleyite	$Ca_5[Si_2O_7](CO_3)_2$
Spurrite	$Ca_5[SiO_4]_2(CO_3)$
Galuskinite	$Ca_7[SiO_4]_3(CO_3)$

Different carbonate-containing Aft and Afm phases contribute in the sequestration of CO_2 during the hydration process. Final crystallizing minerals besides the Aft- and Afm phases are the different modifications of calcium carbonate (calcite, aragonite, vaterite), which are also described from Solidia technology as newly formed minerals.

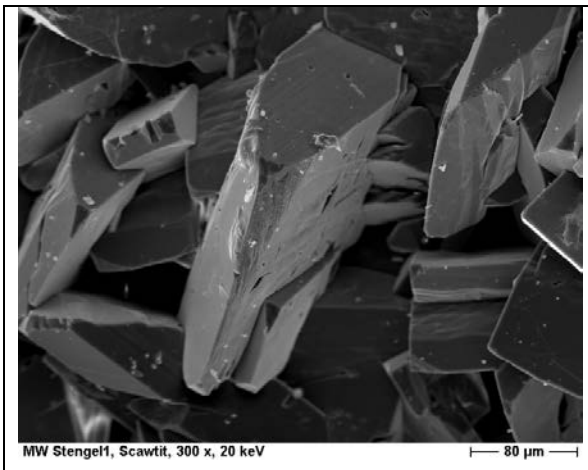
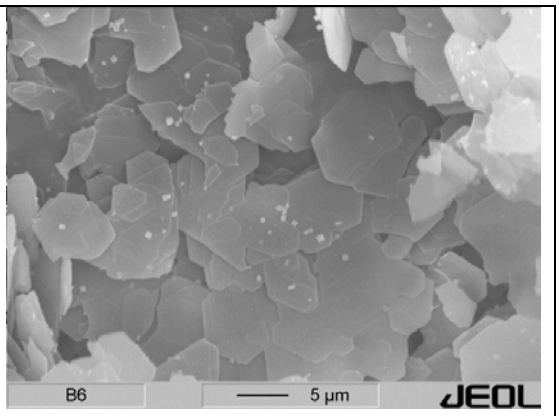
	
Scawtite / $Ca_7[Si_6O_{18}](CO_3).2H_2O$	**Hemicarbonate – Afm-phase**

Fig. 5: Carbonate containing mineral phases in cements

2.5 Magnesium based cements

As magnesium is one of the most abundant elements in earth crust and mostly bound to silicates a mineralogical strategy deals with the development of magnesium bound cements.
Different new types of cements are based on magnesium instead of calcium and therefore some CO_2-reduced technologies on Mg-cements were described.

For these cements many new hydration phases of Magnesium-hydroxi-carbonate-hydrates and Mg-based LDH-phases can participate in the different microstructures. Also Sorel-cements are based mainly on magnesium cations.

4. Conclusions

Mineralogical techniques can be used to reduce the CO_2-output in cements and cement minerals. By using the different clinker and hydration components, the mineralogy and reactivity of cement replacement materials must be known to determine their pozzolanic potential and properties. Also the occurrence of new cement minerals and their properties for hydration and long term stability must be determined. The different raw materials, clinkering compositions and techniques, the hydration behaviour and sustainability provide many interesting and necessary topics for further investigations. In the future, not only slight changes of clinkers and clinker replacement materials can be interesting, but also, due to many applications, new technologies may be applied. Other differing cement technologies are based on hydrothermal reactions and carbonation as basic hardening procedures using wollastonite (CS) and rankinite (C_3S_2). It is obvious, that many new mineral phases must be investigated and their properties determined. Yet the main focus is on cement replacement materials for most immediate applications.

References

[1]Ahmadi, B.; Shekarchi, M. (2010): Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. Cem. Concr. Comp. 32; 134-141
[2]Akman, M.S.; Mazlum, F.; Esenli, F. (1992): Comparative study of natural pozzolans used in blended cement production. ACI Special Publication 132; 471-494
[3]Ambroise, J.; Gniewek, J.; Dejean, J.; Pèra, J. (1987): Hydratation of synthetic pozzolanic binders obtained by thermal activation of montmorillonite. Ceram Bull. 66; 1731-1733
[4]Ambroise, J.; Maximilien, S.; Pèra, J. (1994): Properties of metakaolin blended cements. Adv. Cem. Based Mater 1; 161-168
[5]Ambroise, J. Murat, M.; Pèra, J. (1985): Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V. Extension of the research and general conclusions. Cem. Concr. Res. 15; 261-268
[6]Ayub, M.; Yusuf, M.; Beg, A.; Faruqi, F.A. (1988): Puzzolanic properties of burnt clays. Pakistan, J. Sci. Ind. R. 31; 1-5
[7]Bich, C.; Ambroise, J.; Pèras, J. (2009): Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. Appl. Clay Sci. 44; 194-200
[8]Bijen, J. (1996): Benefits of slag and fly ash. Constr. Build. Mater 10: 309-314
Biricik, H.; Aköz, F.; Berktay, I.; Tulgar, A.N. (1999): Study of pozzolanic properties of wheat straw ash. Cem. Concr. Res. 29; 637-643

[9]Bougara, A.; Lynsdale, C.; Milestone, N.B. (2010): Reactivity and performance of blast furnace slags of different origin. Cem. Concr. Comp. 32; 319-324
[10]Canbolat, F.; Yilmaz, K.; Köse, M.M.; Sümer, M.; Yurdusev, M.A. (2004): Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. Cem. Concr. Res. 34; 731-735
[11]Cheriaf, M.; Cavalcante Rocha, J.; Pèra, J. (1999): Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. Cem. Concr. Res. 29; 1387-1391
[12]Chen, Wei, Zhao, Quinglin, Li, Qiu (Ed.): Proceedings of the first Int. Conf. on Sulphoaluminate Cement, Wuhan, (2013)
[13]Chung, D.D.L. (2002): Review: Improving cement-based materials by using silica fume. J. Mater Sci. 37; 673-682
[14]Colella, C.; de Gennaro, M.; Aiello, R. (2001): Use of zeolitic tuff in the building industry. Rev. Mineral Geochem. 45; 551-587
[15]Cook, D.J. (1986a): Natural pozzolanas. In: Cement Replacement Materials. Swamy R.N. (ed) Surrey University Press, London, p.1-39
[16]Cook, D.J. (1986b): Calcined clay, shale and other soils. In: Cement Replacement Materials. Swamy R.N. (ed) Surrey University Press, London, p. 40-72
[17]Cook, D.J. (1986c): Rice husk ash. In: Cement Replacement Materials. Swamy R.N. (ed) Surrey University Press, London, p. 171-196
[18]Cordeiro, G.C.; Filho, R.D.T; Fairbairn, E.M.R. (2009b): Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. Mater. Struct. 42; 983-992
[19]Cordeiro, G.C.; Filho, R.D.T; Tavares, L. M.; Fairbairn, E.M.R. (2008): Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. Cem. Concr. Res. 30; 410-418
[20]Damtoft, J. S.; Lukasik, J.; Herfort, D.; Sorrentino, D.; Gartner, E. M. (2008): Sustainable development and climate change initiatives. Cem. Concr. Res. 38; 115-127
[21]Davraz, M.; Gündüz, L. (2005): Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. Cem. Concr. Res. 35; 1251-1261
[22]De Sensale, G.R. (2006): Strength development of concrete with rice-husk ash. Cem. Concr. Comp. 28; 158-160
[23]De Silva, P.S.; Glasser, F.P. (1992): Pozzolanic activation of metakaolin. Adv. Cement Res. 4; 167-178
[24]Dihr, R.K. (1986): Pulverised-fuel ash. In: Cement Replacement Materials. SwAMY rn 8ED9 Surrey University Press, London, p 197-255
[25]Douglas, E.; Elola, A.; Malhotra, V.M. (1990): Characterisation of ground granulated blast furnace slag and fly ashes and their hydration in Portland cement blends. Cem. Concr. Aggr. 12; 38-46
[26]Duvallet,T., Rathbone, R.F., Henke, K.R., & Jewell, B.J.: Low-energy, Low CO_2-emitting cements, produced from coal combustion By-products and Red Mud, World of Coal ash conference, Lexington, (2009)
[27]Emmerich, K. (2010): Thermal analysis for characterization and processing of industrial minerals. In: Industrial minerals. In: Industrial Mineralogy. EMU

Notes in Mineralogy; 9. Christidis G (ed) Eötvös University Press, Budapest; p. 129-170
[28]Feng, N.Q.; Chan, S.Y.N.; He, Z.S; Tsang, M.K.C. (1997): Shale ash concrete. Cem. Concr. Res. 27; 279-291
[29]Feng, N.Q.; Peng, G.F. (2005): Applications of natural zeolite to construction and building materials in China. Constr. Build Mater, 19; 579-584
[30]Fernandez, R.; Martirena, F.; Srivener, K.L. (2011): The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cem. Concr. Res. 41; 113-122
[31]Ferreira, C.; Ribeiro, A.; Ottosen, L. (2003): Possible applications for municipal solid waste fly ash. J. Hazard Mater B 96; 201-216
[32]Fraay, A.L.A; Bijen, J.M.; De Haan, Y.M (1989): The reaction of fly ash in concrete a critical examination. Cem. Concr. Res. 19; 235-246
[33]Gartner, E.: Industrially interesting approaches to 'low-CO2' cements, Cement and Concrete Research, Volume 34, Issue 9, September 2004, pages 1489 – 1498
Gasafi,E.,Jewske,U., Reinhardt,T.: Gipsreduktion mit Kohlenstoff, KIT, (2006)
[34]Gierè, R.; Carleton, L.E; Gregory, R.L. (2003): Micro- and nanochemistry of fly ash from a coal-fired power plant. Am. Mineral. 88; 1853-1865
[35]Grutzeck, M.W.; Roy, D.M.; Scheetz, B.E. (1981): Hydration mechanisms of high-lime fly ash in Portland-cement composites. Proc. Mater. Res. Symp. MRS-N 92-101
[36]Grzeszczyk, S.; Lipowski, G. (1997): Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes. Com. Concr. Res. 27; 907-916
[37]Hanna, K.M.; AFIFY, A. (1974): Evaluation of the activity of pozzolanic materials. J. Appl. Chem. Biotechn. 24; 751-757
[38]Harbe,P.W.: The industrial minerals HandyBook 3rd Ed. , Ind.Min.Inf.
[39]He, C.; Mackovicky, E.; Osbaeck, B. (2000): Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixedlayer mica/smectite. Appl. Clay Sci. 17; 141-161
[40]He, C.; Mackovicky, E.; Osbaeck, B. (1994):): Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. Appl. Clay Sci. 9; 165-187
[41]He, C.; Mackovicky, E.; Osbaeck, B. (1995): Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined illite. Appl. Clay Sci. 9; 337-354
[42]He, C.; Mackovicky, E.; Osbaeck, B. (1995): Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessment and technological effects. Cem. Concr. Res. 25; 1691-1702
[43]Ilic, M.; Cheeseman, Ch; Sollars, Ch.; Kright, J. (2003): Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash. Fuel 82; 331-336
[44]Jauberthie, R.; Rendell, F.; Tamba, S.; Cisse, I. (2000): Origin of the pozzolanic effect of rice husks. Constr. Build Mater 14; 419-423
[45]Justnes, H. (2007): Silica fumes in high-quality concrete – A review of mechanism and performance. Proc 9th CANMET/ACI Int. Conf. on Flay Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, p. 63-78
[46]Justnes,H.: Alternative low CO2”Green2 Clinkering Processes, Rev.in Mineralogy, Vol. 74, 83-99, (2012)

[47]Kakali, G.; Perraki, T.; Tsivilis, S.; Badogiannis, E. (2001): Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. Appl. Clay Sci. 20; 73-80
[48]Kazadi, D.M.; D.R. Groot; H. Pöllmann; J.P.R. de Villiers & T. Redtmann: Utilization of Ferromanganese Slags for Manganese Extraction and as a Cement Additive. International Conference on Advances in Cement and Concrete Technology in Africa Proceedings. BMA Federal Institute for Materials Research and Testing (ISBN 978-3-9815360-3-4, (2013)
[49]Khatib, J.M.; Hibbert, J.J. (2005): Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin. Constr. Build. Mater 19: 460-472
[50]Kirby, C.S.; Rimstidt, J.D. (1993): Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. Environ Sci Technol. 27; 652-660
[51]Koukouzas, N.; Hämäläinen, J.; Papanikolaou, D.; Tourunen, A.; Jäntti, T. (2007): Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidized bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. Fuel 86; 2186-2193
[52]Kutchko. B.G.; Kim, A.G. (2006): Fly ash characterization by SEM-EDS. Fuel 85; 2537-2544
[53]Lavat, A.E.; Trezza, M.A.; Poggi, M. (2009): Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. Waste Manage 29; 1666-1674
[54]Liebig, E.; Althaus, E. (1997): Kaolinite and montmorillonite as pozzolanic components in lime mortars: untreated and after thermal activation. ZKG Int. 50; 282-290
[55]Liebig, E.; Althaus, E. (1998): Pozzolanic activity of volcanic tuff and suevite: effects of calcinations. Cem.Concr. Res. 28; 567-575
[56]Lilkov, V.; Dimitrova, E.; Petrov, O.E. (1997): Hydration process of cement containing fly ash and silica fume: the first 24 hours. Cem. Concr. Res. 1997; 577-588
[57]Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D. (2011): Supplementary cementitious materials. Cem. Concr. Res. 41; 1244-1256
[58]Malhotra, V.M. (1993): Fly ash, slag, silica fume, and rice-husk ash in concrete: a review. Concr. Int. 15; 23-28
[59]Malhotra, V.M.; Mehta, P.K. (1996): Pozzolanic and Cementitious Materials-Overseas Publishers Association, Amsterdam
[60]Massazza, F. (1974): Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement, 1-65
[61]Massazza, F. (2001): Pozzolana and pozzolanic cements. In: Lea`s Chemistry of Cement and Concrete. Hewlett PC (ed) Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 471-636
[62]Massazza, F. (2002): Properties and applications of natural pozzolanas. In: Structure and Performance of Cements, 2nd edition. Bensted, J.; Barnes, P.(eds.) Spon Press, London, p. 326-252
[63]Massazza, F.; Costa, U. (1979): Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements. Il Cemento 76; 3-18

[64]Massazza, F.; Daimon, M. (1992): Conference report: Chemistry of hydration of cements and cementitious systems. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, p. 383-446
[65]Mehta, P.K. (1987): Natural pozzolans: Supplementary cementing materials for concrete. CANMET Special Publication 86; 1-33
[66]Mehta, P.K. (1989): Pozzolanic and cementitious by-products in concrete. Another look. ACI Special Publication 114; 1-44
[67]Mertens, G.; Snellings, R.; Van Balen, L.; Bicer-Simsir, M.; Verlooy, P.; Elsen, J. (2009): Pozzolanic reactions of common natrural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. Cem. Concr. Res. 39; 233-240
[68]Meyer, C. (2009): The greening of the concrete industry. Cem. Concr. Comp. 31; 601-605
[69]Mondragon, F.; Rincon, F.; Sierra, L.; Escobar, J.; Ramirez, J.; Fernandez, J. (1990): New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. Fuel 69; 263-266
[70]Morales, E.V.; Villar-Cosiña, E.; Frias, M.; Santos, S.F.; Savastano, H. (2009): Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. Cem. Concr. Comp. 31; 22-28
[71]Murat, M. (1983): Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. Cem. Concr. Res. 13; 259-266
[72]Papadakis, V.G. (1999): Effect of fly ash on Portland cement systems Part. I. Low-calcium fly ash. Cem. Concr. Res. 29; 1727-1736
[73]Papadakis, V.G. (2000): Effect of fly ash on Portland cement systems Part II. High-calcium fly ash. Cem. Concr. Res. 30; 1647-1654
[74]Pèra, J.; Mabroise, J.; Messi, A. (1998): Pozzolanic activity of calcined laterite. Silicates Industriels 7-8; 87-106
[75]Pèra, J.; Amrouz, A. (1998): Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. Adv Cem. Based Mater 7; 49-56
[76]Pèra, J.; Boumaza, R.; Ambroise, J. (1997): Development of a pozzolanic pigment from red mud. Cem. Concr. Res. 27; 1513-1522
[77]Perraki, Th.; Kakali, G.; Kontoleon, F. (2003): The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous Mesoporous Mater 61; 205-212
[78]Pöllmann, H. & Stöber, S.: Investigations on commercial and synthetic calciumsulfoaluminate cements. Thirty-sixth International Conference on Cement Microscopy, 471 - 508, USA Milano (2014) (ISBN: 1-930787-09-X)
[79]Pöllmann, H., Verryn, S. M.C.; Kearsley, E.: The use of South African Fe-Mn, Si-Mn, Pt-converter and matte-smelting furnace slags in composite Portland cement-first results. In: Sustainable construction materials 2012. – Reston, Va.: ASCE, S. 18-23, (2013)
[80]Pöllmann,H., Stöber, S., Schmidt, R,: synthesis and characterization of Sulfoaluminate (Belite)cement from industrial residues, The first Int. Conference on Sulphoaluminate cement, Materials and Engineering Technology, Wuhan, Oct., (2013), 366-385

[81]Pöllmann H., 2010: Mineralisation of wastes and industrial residues. Aachen, Shaker Verlag
[81]Raab, B. & Pöllmann, H.: synthesis and characterization of high reactive brownmillerites $Ca_2(Fe_{2-x}\ Al_x)O_5$, ICMA Trondheim, (2012)
[82]Queralt, I.; Querol, X.; Lòpez-Soler, A.; Plana, F. (1997): Use of coal fly ash for ceramics: a case study for large Spanish power station. Fuel 76; 787-791
[83]Refourd, M. (1986): Slags and slag cements. In: Cement Replacement Materials.
[84]Rodriguez-Camacho, R.E.; Uribe-Afif, R. (2002): Importance of using the natural pozzolans on concrete durability. Cem. Concr. Res. 32; 1851-1858
[85]Roy, D.M.; Arjunan, P.; Silsbee, M.R. (2001): Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. Cem. Concr. Res. 31; 1809-1813
[86]Sabir, B.B.; Wild, S.; Bai, J. (2001): Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cem. Concr. Comp. 23; 441-454
[87]Scott, P.W.; Critchley, S.R.; Wilkinson, F.C.F. (1986): The chemistry and mineralogy of some granulated and pelletized blast furnace slags. Mineral. Mag. 50; 141-147
[88]Sharp, J.H., Lawrence, C.D. and Yang, R.: Calcium sulfoaluminate cements – low energy cements, special cements or what Advances in cement research, 1999, 11, No. 1, January, pp 3-13. Green foundations, New Scientist, 13 July 2001
[89]Shi, C. (2001): An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. Can. J. Civil. Eng. 28; 778-786
[90]Shi, C.; Day, R.L. (1995): Microstructure and reactivity of natural pozzolans, fly ash and blast furnace slag. Proceedings of the 17th International Conference on Cement Microscopy, 150-161
[91]Shi, C.; Day, R.L. (2000): Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part I. Reaction kinetics. Cem. Concr. Res. 30; 51-58
[92]Shimoda, T., Yokoyama, S. and Hirao, H.: Ecocement: A new Portland cement to solve municipal and industrial waste problems, International Conference 'Creating with Concrete', University of Dundee, Scotland, UK, 8 –10 September, 1999
[93]Siddique, R. (2008): Waste Materials and By-products in Concrete. Springer, Berlin
[94]Steenari, B.-M.; Lindqvist, O. (1999): Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat. Fuel 78; 479-488
[95]Swamy, R.N. (1986): Cement Replacement Materials. Surrey University Press, London
[96]Vassilev, S.V.; Menendez, R.; Alvarez, D.; Diaz-Somoano, M.; Martinez-Tarazona, M.R. (2003): Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. Fuel 82; 1793-1811
[97]Vassilev, S.V.; Vassileva, CH. (1996): Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. Fuel Process Technol. 47; 261-280

[98]Vizcayno, C.; De Gutierrez, R.M.; Castello, R.; Rodriguez, E.; Guerrero, C. E. (2009): Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. Appl. Clay Sci 49; 405-413

Ansprechpartner/ Autors:

Prof.Dr. Herbert Pöllmann herbert.poellmann@geo.uni-halle.de
Martin-Luther Universität Halle
Von Seckendorffplatz 3
06120 Halle/Saale

Lothenbach, B., Ben Haha, M., Gruskovnjak, A., Winnefeld, F.

Influence of slag composition on hydrate composition and compressive strength

1. Introduction

Alkali-activated or supersulphated binders based on ground granulated blast-furnace slag (GGBFS) represent a viable and sustainable alternative to Portland cement (PC) since they use by-products of other industrial manufacturing processes. The effectiveness of slag activation and thus the hydration kinetics depend on the activator used and on the mineralogical composition and fineness of the slag. The addition of alkalis stimulates the dissolution of the slag and thus the formation of hydration products, mainly calcium silicate hydrates incorporating significant amounts of aluminium (C(-A)-S-H), hydrotalcite-like phase and strätlingite [1-3]. The present study aims to summarise recent investigations on the effect of MgO and Al_2O_3 content on the hydrate assemblage, on porosity, and on compressive strength of slags activated with water glass $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ or with calcium sulphate and KOH. The observed trends are compared with the effects of the MgO and Al_2O_3 content on the strength of PC-slag blends and of plain Portland cements.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Different ground-granulated blast-furnace slags with different chemical compositions and ground to a similar particle size are compared in this study. The chemical composition of the alkali activated slags as determined by X-ray fluorescence is given in Table 1. Further details for the alkali activated slags are given in [4-8], for the super-sulphated slags in [9], the blended PC-slag and plain Portland cements in [10-14].

Table 1:
Chemical composition in mass-% of the alkali activated slags [4-7].

	HA	LA	M8	M11	M13	A7	A14	A17
CaO	36.5	39.4	35.8	34.6	33.4	39.1	36.0	35.0
SiO_2	37.4	41.2	38.2	37.1	36.4	41.6	38.2	37.2
Al_2O_3	12.0	7.1	12.0	11.5	11.3	7.0	14.1	16.7
Fe_2O_3	0.58	1.0	1.6	1.8	1.4	1.3	1.4	1.4
MgO	8.0	7.4	7.7	10.5	13.2	7.2	6.6	6.4
Na_2O	0.40	0.57	0.41	0.40	0.52	0.49	0.49	0.48
K_2O	1.2	0.70	1.2	1.1	1.0	0.63	0.58	0.54
TiO_2	0.50	0.26	0.50	0.48	0.47	0.28	0.25	0.24
Mn_2O_3	1.6	1.1	1.5	1.5	1.4	1.1	1.0	1.0
P_2O_5	0.03	<0.01	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
SO_3 [1])	2.4	1.6	1.4	1.2	0.36	1.3	1.2	1.0
L.O.I. [1])	-0.41	-0.98	-0.80	-0.86	-0.40	-0.91	-0.50	-0.49

[1]) Usually the major part of the sulfur in slags is present as sulfide resulting in a negative loss on ignition due to oxidation of the sulfide to SO_3 during heating in presence of O_2.

2.2. Experimental procedures

The slags were activated either by sodium metasilicate (sodium silicate $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) using a Na_2O-equivalent of 2.9% referred to the slag at a water/binder ratio of 0.40 [4-7] or an Na_2O-equivalent of 6.9% at a w/b of 0.34 [8]. The supersulphated slags were activated by the addition of 15 wt.% of anhydrite and 0.5 wt.% of KOH at a w/b of 0.4 [9]. The blended cements contained either 65 wt.% slag, 5 wt.% anhydrite/gypsum and 30% PC [11, 12] or 30 wt.% slag and 70 wt.% PC [10, 13, 14], all hydrated at a w/b of 0.5. For further details of the experimental procedures see the respective papers. Thermodynamic modeling was carried out using the geochemical software GEMS [15] in combination with the cemdata2007 database [16, 17].

3. Results and discussion

3.1. Alkali activated slags

The Al_2O_3 and MgO content of alkali activated slags change the composition of the hydrate assemblage [4-6, 18]. The presence of additional MgO results in the formation of more hydrotalcite as illustrated in Fig. 1 and in a decrease of the aluminium uptake in C-S-H [4, 18].

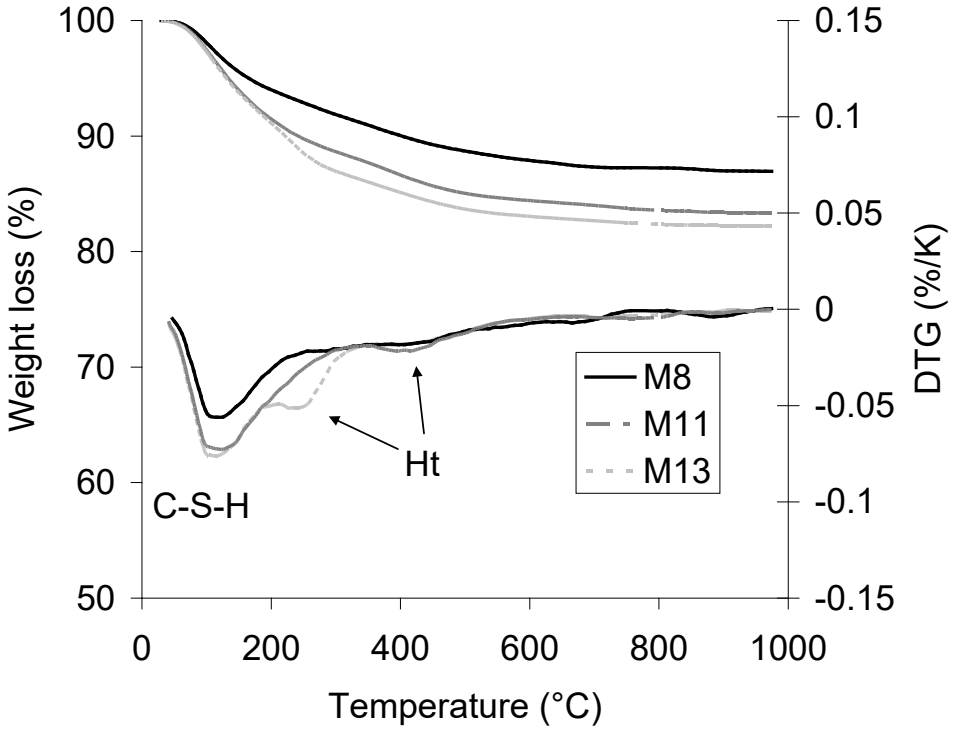


Fig.1: Influence of the MgO content on TGA and differential TGA (DTG) curves of water glass activated slag with 8, 11 and 13 wt.% MgO after a hydration time of 28 days. Ht: hydrotalcite. Reproduced from [4].

Thermodynamic modelling of the hydrate assemblage as shown in Fig. 2 illustrates the formation of more hydrotalcite in the presence of more MgO, which is accompanied by an increase of the total volume of the hydrates and thus a decrease of the coarse porosity as observed by SEM-image analysis. This decrease of porosity and increase of volume of the hydrates results in a clear increase of the compressive strength after 28 days as shown below.

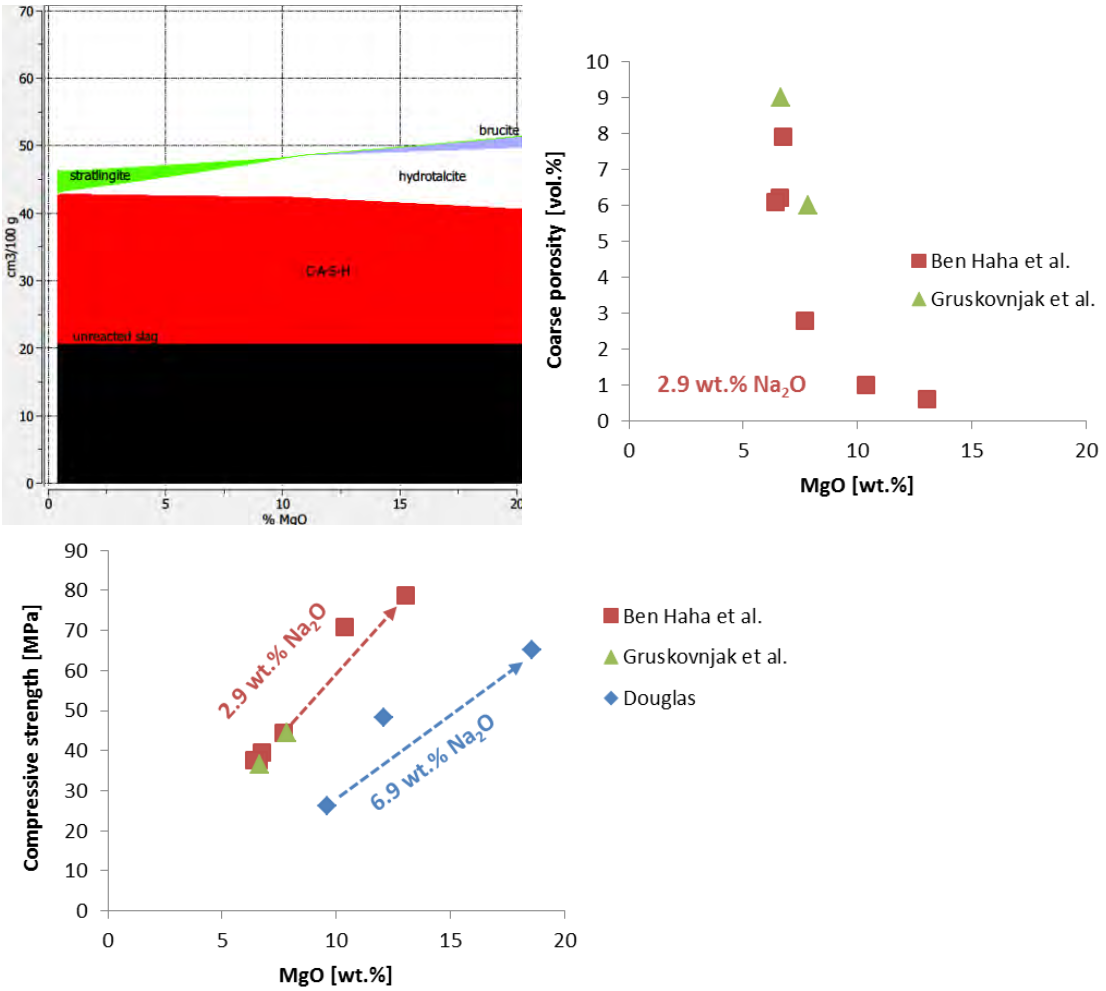


Fig.2: Effect of MgO content of alkali activated slag (based on M8, M11, M13) on calculated hydrate composition (degree of slag reaction 40%), on the coarse porosity and on the compressive strength after 28 d. Slags activated with water glass (Na_2SiO_3 $5H_2O$) using a Na_2O-equivalent of 2.9 wt.-% [4-7] or 6.9 wt.% [8] referred to slag.

Also the amount of Al_2O_3 in the slag affects the hydrate assemblage. If more Al_2O_3 is present, strätlingite (C_2ASH_8) replaces a part of the C-S-H and the aluminium uptake in C-S-H is increased [5, 19] as also shown by thermodynamic modelling of the hydrate assemblage (the left hand side of Fig. 3). This change, however, is not accompanied by a significant change in volume and thus no change in the compressive strength after 28 days are observed if moderate amounts of MgO (6-9wt.%) are present in the slag. If more MgO is present, a higher amount of Al_2O_3 allows the formation of additional hydrotalcite, $(MgO)_{4\text{-}6}\bullet Al_2O_3\bullet(H_2O)_{10\text{-}12}$, resulting in a higher volume of the solid phase and thus in a higher compressive strength as illustrated by the data in Fig. 3.

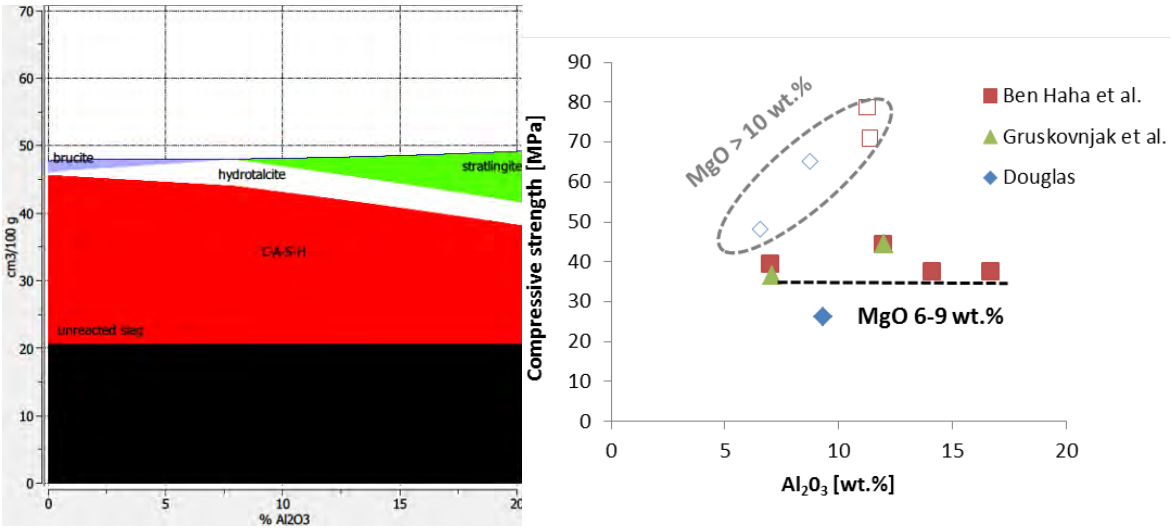


Fig.3: Effect of Al_2O_3 content of alkali activated slag (based on A7, A14, A17) on calculated hydrate composition (degree of slag reaction 40%), on the coarse porosity and on the compressive strength after 28 d. Slags activated with water glass (Na_2SiO_3 $5H_2O$) using a Na_2O-equivalent of 2.9 wt.-% [4-7] or 6.9 wt.% [8] referred to slag.

Very high quantities of Al_2O_3 slow down the hydration strongly [5, 19] such that even after 180 days a lower degree of slag reaction and thus lower compressive strength has been observed for a slag with 22 wt.% of Al_2O_3 [19]. The coarse porosity between 1 and 360 days [4-7] shows a negative correlation with the compressive strength as shown in Fig. 4, confirming that the fraction of space filling as obtained from thermodynamic modelling is largely responsible for compressive strength, although also the microstructure influences compressive strength.

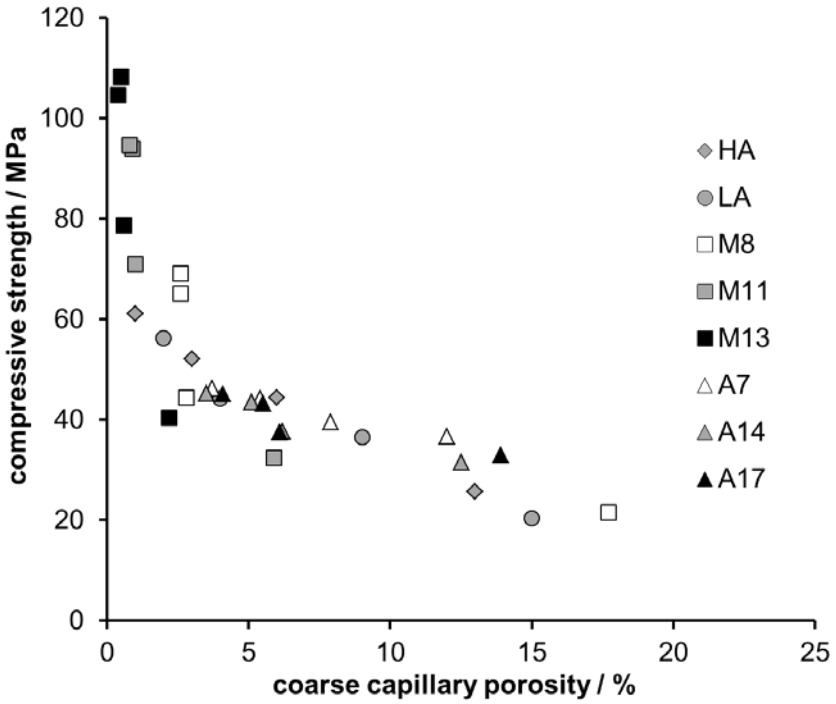


Fig.4: Compressive strength of water glass activated slag versus coarse capillary porosity. Data taken from [4-6], adapted from [7].

3.2. Supersulphated slags

The Al_2O_3 and MgO content have also an influence on the composition and the compressive strength of supersulphated slags as previously shown by Gruskovnjak et al. [9] and illustrated in Fig. 5. In contrast to alkali activated slags, where the formation of additional hydrotalcite increases compressive strength, in supersulphated slags the amount of ettringite formed influences the compressive strength. The presence of more Al_2O_3 increases both the reactivity and the amount of ettringite formed in super-sulphated slags [9]. Both effects lead to a higher compressive strength in the presence of more Al_2O_3, while MgO has a negative effect on strength. The presence of more MgO leads to the formation of more hydrotalcite but less ettringite and thus to a reduced volume of the hydrates due to the higher density of hydrotalcite (2.01 g/cm^3) compared to ettringite (1.78 cm^3/g). A low strength results also if both MgO and Al_2O_3 content are low, as little ettringite can be formed under these conditions.

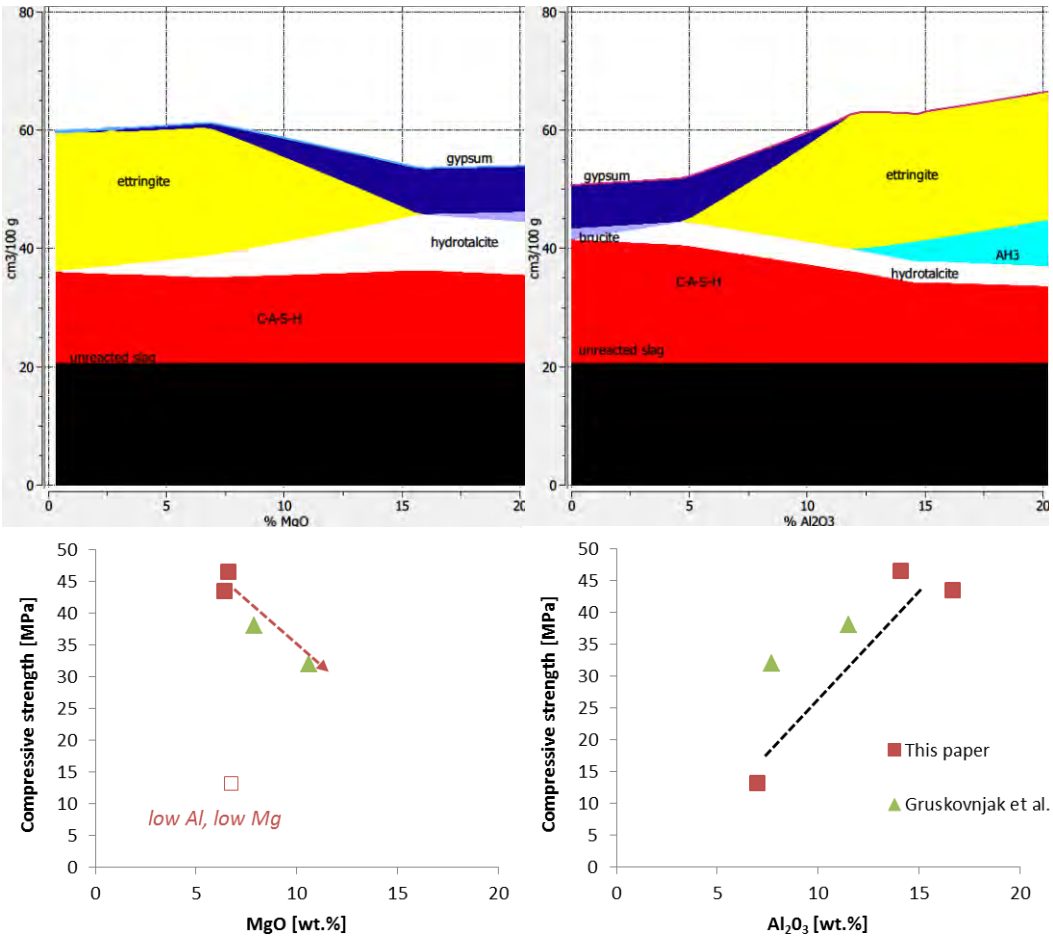


Fig.5: Effect of MgO and Al_2O_3 content on the calculated hydrate composition of hydrated slag (degree of slag reaction 40%) and on the mechanical strength after 28 days of supersulphated slag activated with 15 wt.% anhydrite and 0.5 wt.% KOH [9], w/b = 0.4.

3.3. Blended PC-slag and plain Portland cements

In PC-slags cements, where a high percentage of additional calcium sulphate has been added as e.g. by Wassing [11, 12], the Al_2O_3 and MgO content has a similar effect as in supersulphated slags (see section 3.2). More aluminium leads to more ettringite [11] and thus a higher volume fraction of solid phase, while more MgO is expected to reduce the amount of ettringite as hydrotalcite is formed instead. For compressive strength the same trends are observed (see Fig. 6) as for supersulphated slags, as the availability of calcium sulphate is high.

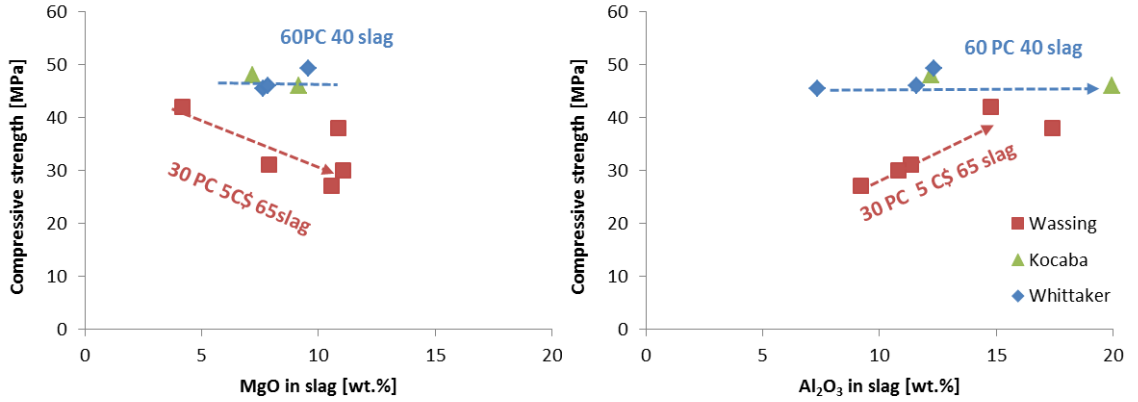


Fig.6: Effect of MgO and Al_2O_3 content on the mechanical strength after 28 days (w/b = 0.5) of blended cements: 65 wt.% slag plus 5 wt.% calcium sulphate [12] or 40 wt.% slag and no additional calcium sulphate [10, 13, 14].

In contrast, no effect of the Al_2O_3 and MgO on the compressive strength of PC-slag blends is observed if no additional calcium sulphate has been added (see Fig. 6). In the absence of additional calcium sulphate, the total amount of sulphate limits the formation of ettringite and thus the additional space filling, while the presence of more Al_2O_3 or MgO just results in the formation of more monocarbonate, monosulphate or hydrotalcite, which have a similar density and thus a similar space filling. In fact no significant effect of Al_2O_3 or MgO on the compressive strength of PC-slag blends with no additional calcium sulphate or for plain Portland cements is observed as visualised in Fig. 6 and Fig. 7. Note that the MgO content in PC is limited in EN 197-1 to 5 wt.% due to slow reaction kinetics of dead burnt periclase, which can lead to brucite formation and thus expansion and cracking at later ages.

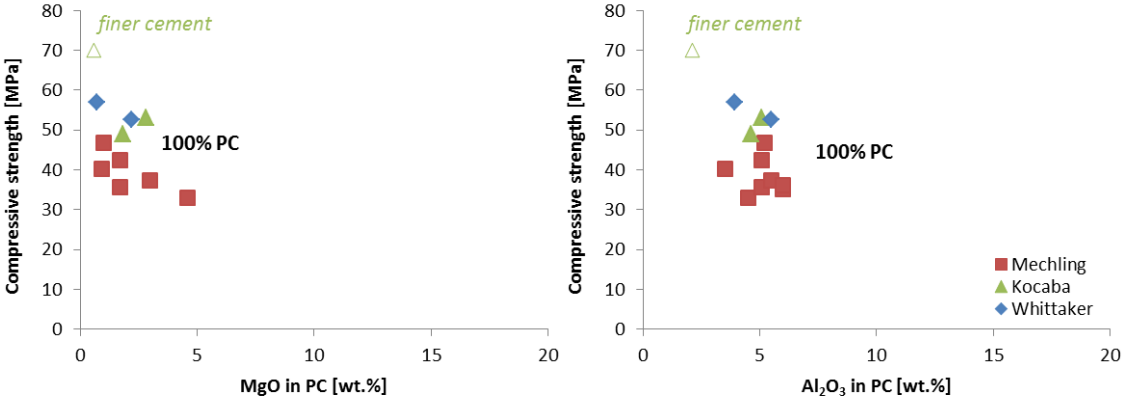


Fig.7: Effect of MgO and Al_2O_3 content on the mechanical strength after 28 days (w/b = 0.5) of plain Portland cements [10, 13, 14, 20].

4. Conclusions

The present study summarises recent investigations on the effect of the MgO and Al_2O_3 content on the hydrate assemblage, on porosity, and on compressive strength of slags activated with water glass ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) or with calcium sulphate and KOH. The observed trends are compared with the effects of the MgO and Al_2O_3 content in PC-slag blends and in plain Portland cements.

The presence of additional MgO increases the compressive strength of alkali activated slags as more hydrotalcite can be formed which contributes positively to the compressive strength. More Al_2O_3 has no significant positive effect, in high quantities it slows down the reaction strongly and thus affects negatively compressive strength. The observed decrease in porosity in the presence of more MgO agrees well with the increased volume of the hydrates calculated by thermodynamic modelling.

In supersulphated slags and PC slag blends with additional calcium sulphate, the opposite effect is observed. Thermodynamic modelling and experimental data indicate that additional Al_2O_3 leads to more ettringite and thus more volume of the hydrates and a higher compressive strength, while the presence of more MgO leads to more hydrotalcite instead of ettringite formation and lower compressive strength.

In plain Portland cements and in PC-slag blends without additional calcium sulphate no significant effect of Al_2O_3 or MgO content on compressive strength is observed as the formation of ettringite is limited by the amount of sulphate and not by the content of Al_2O_3 or MgO.

Acknowledgements
The laboratory team of Empa is acknowledged for the experimental support and Holcim for financial support.

References

[1] Lothenbach, B. and A. Gruskovnjak, *Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling.* Advances in Cement Research, 2007. **19**(2): p. 81-92.

[2] Richardson, I.G., A.R. Brough, G.W. Groves and C.M. Dobson, *The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase.* Cement and Concrete Research, 1994. **24**(5): p. 813-829.

[3] Wang, S.-D. and K.L. Scrivener, *Hydration products of alkali activated slag cement.* Cement and Concrete Research, 1995. **25**(3): p. 561-571.

[4] Ben Haha, M., G. Le Saout, F. Winnefeld and B. Lothenbach, *Influence of slag chemistry on the hydration of alkali activated blast-furnace slag - Part I: effect of MgO.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(9): p. 955-963.

[5] Ben Haha, M., G. Le Saout, F. Winnefeld and B. Lothenbach, *Influence of slag chemistry on the hydration of alkali activated blast-furnace slag - Part II: effect of Al_2O_3.* Cement and Concrete Research, 2012. **42**(1): p. 74-83.

[6] Gruskovnjak, A., B. Lothenbach, L. Holzer, R. Figi and F. Winnefeld, *Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement.* Advances in Cement Research, 2006. **18**(3): p. 119-128.

[7] Winnefeld, F., M. Ben Haha, G. Le Saout, M. Costoya, S.C. Ko and B. Lothenbach, *Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags.* Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2015: p. in press.

[8] Douglas, E. and J. Brandstetr, *A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag.* Cement and Concrete Research, 1990. **20**(5): p. 746-756.
[9] Gruskovnjak, A., B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.C. Ko, M. Adler and U. Mäder, *Hydration mechanisms of supersulphated slag cement.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**: p. 983-992.
[10] Kocaba, V., *Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags*, 2009, EPFL No 4523: Lausanne, Switzerland. p. 263 p.
[11] Wassing, W., *Relationship between the chemical reactivity of granulated blastfurnace slags and the mortar standard compressive strength of the blastfurnace cements produced from them.* Cement International, 2003. **1**(5): p. 94-105.
[12] Wassing, W., *The significance of the silicate in granulated blastfurnace slags for teh eary strength of blastfurnace cement mortars and concretes.* Cement International, 2008. **6**(2): p. 98-109.
[13] Whittacker, M., *The impact of slag composition on the microstructure of composite slag cements exposed to sulphate attack*, 2015: Leeds, GB.
[14] Whittaker, M., M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullerjahn and L. Black, *The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends.* Cement and Concrete Research, 2014. **66**(0): p. 91-101.
[15] Kulik, D., T. Wagner, S.V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F. Hingerl, K.V. Chudnenko and U. Berner, *GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes.* Computational Geochemistry, 2013. **17**: p. 1-24.
[16] Lothenbach, B., T. Matschei, G. Möschner and F.P. Glasser, *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(1): p. 1-18.
[17] Matschei, T., B. Lothenbach and F.P. Glasser, *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-$CaSO_4$-$CaCO_3$-H_2O.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(10): p. 1379-1410.
[18] Bernal, S.A., R. San Nicols, R.J. Myers, R. Mejia de Gutierrez, F. Puertas, J.S.J. Van Deventer and J.L. Provis, *MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders.* Cement and Concrete Research, 2014. **57**: p. 33-43.
[19] Tänzer, R., A. Buchwald and D. Stephan, *Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag.* Materials and Structures, 2014. **48**(3): p. 629-641.
[20] Mechling, J.-M., A. Lecomte and C. Diliberto, *Relation between cement composition and compressive strength of pure pastes.* Cement and Concrete Composites, 2009. **31**(4): p. 255-262

Authors:

Dr. Barbara Lothenbach barbara.lothenbach@empa.ch
Dr. Mohsen Ben Haha
Dr. Astrid Gruskovnjak
Dr. Frank Winnefeld
Empa
Überlandstr. 129
8600 Dübendorf, Schweiz

Heinz, D., Urbonas, L.

Modifizierung zementgebundener Baustoffe durch gezielte Carbonatisierung

1. Einleitung

Die Carbonatisierung des Betons durch das in der Luft vorhandene CO_2 ist in der Regel ein langsamer Prozess, der zur Absenkung des pH-Werts in der oberflächennahen Betonschicht führt und zur Korrosion einer Stahlbewehrung beitragen kann. Es ist aber auch bekannt, dass durch die Carbonatisierung die Festigkeiten von zementgebundenen Bauteilen unter bestimmten Bedingungen steigen können [1-5]. Shi et al. [2] haben festgestellt, dass die Carbonatisierung von Leichtbetonen im frühen Alter für das Erreichen höherer Frühfestigkeiten die Wärmebehandlung ersetzen kann [2]. Shao et al. [3] haben die Frühfestigkeiten von zementgebundenen Faserplatten durch die Behandlung in einem Abgas aus einem Drehrohrofen deutlich erhöht. Auch die Verwendung von CO_2-Gas während der Herstellung von zementgebundenen Holzfaserplatten führt zu einem positiven Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung [4, 5].
In den letzten Jahren wurde versucht, im Zusammenhang mit den Anstrengungen zu einer vermehrten stofflichen CO_2-Bindung auch neue effektive Bindemittelsysteme zu entwickeln. So wurden durch die mineralische CO_2-Sequestrierung Magnesiabinder (Novacem) [6] entwickelt, die z.T. auch durch eine Carbonatisierung erhärten. De Silva et al. [7] haben gezeigt, dass eine künstliche Carbonatisierung von Proben aus Kalk-Magnesia-Binder bei 20 bar zu einer deutlichen Festigkeitserhöhung führt. Auch hydraulisch nicht aktive Calciumsilikate, wie γ-Ca_2SiO_4 und Wollastonit ($CaSiO_3$), können durch die Carbonatisierung aktiviert werden [8]. Neuere Veröffentlichungen [9, 10] berichten über die Entwicklung eines neuartigen Bindemittels mit hydraulisch inerten Calciumsilikaten - Rankinit ($3CaO{\cdot}2SiO_2$) und Wollastonit, bzw. Pseudowollastonit ($CaO{\cdot}SiO_2$). Die Erstarrung und die Erhärtung dieses Bindemittels erfolgt durch eine Carbonatisierung in CO_2-reichem Gas bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 20 und 60 °C. Dabei entstehen als festigkeitsbildende Phasen Calcit und amorphes SiO_2. Dieses Bindemittel ist für die Herstellung von Betonfertigteilen geeignet. Laut Autoren können die erhärteten Betone bis zu 70 MPa Druckfestigkeit und bis zu 8 MPa Biegezugfestigkeit erreichen.
In den 90iger-Jahren wurden amerikanische Patente zur festigkeitssteigernden Behandlung zement- und kalkgebundener Materialien mit überkritischem CO_2 ($scCO_2$) veröffentlicht [11]. In späteren wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu der Wirkung von $scCO_2$ hat man sich hauptsächlich mit den Phasen- und Strukturveränderungen der behandelten Zementsteine befasst [12-15]. Es wurde festgestellt, dass eine $scCO_2$-Behandlung des Zementsteins zu einem vollständigen Abbau des Portlandits, der C-S-H-Phasen und des Ettringits unter Bildung von Calciumcarbonat führt. Bevorzugt entsteht von den drei $CaCO_3$-Modifikationen dabei der Calcit. Die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen führt zur Bildung von hochpolymerisierten Silikagelen [13, 15, 16]. Dabei sinkt die Porosität des Zementsteins deutlich [12, 15, 16] und die Druckfestigkeit steigt erheblich [16]. Short et al. [15] haben festgestellt, dass die Vorlagerungsfeuchte von Zementsteinen den Behandlungsprozess mit $scCO_2$ beeinflusst. Die günstigste relative Vorlagerungsfeuchte für den maximalen Phasenumsatz während der $scCO_2$-Behandlung soll bei ca. 35 % liegen. Außerdem wurde über einen positiven Einfluss einer $scCO_2$-Behandlung auf die Festigkeiten von zementgebundenen Glasfaser- [17],

Holzfaserplatten [18] sowie durch einen Pressvorgang hergestellter Proben mit Zement-Kalk-Binder [19] berichtet.
In bisherigen Veröffentlichungen wurde der Einfluss der Zementzusammensetzung und der Feinheit auf den Carbonatisierungsverlauf zementgebundener Werkstoffe in $scCO_2$ und die Festigkeitsentwicklung nicht oder nur beschränkt betrachtet. Es ist zu erwarten, dass der Alkaligehalt des Zementes durch die Veränderung der Porenlösungszusammensetzung den Verlauf der Carbonatisierung beeinflussen kann. Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, den Einfluss der Zementalkalität, der C_3A-, bzw. C_4AF-Gehalte des Zementes und der Zementfeinheit (Festigkeitsklasse) auf die Struktur- und Phasenveränderungen und die Festigkeiten des Zementsteines zu ermitteln.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Untersuchungsmethoden und Ausgangsmaterialien

Die chemische Zusammensetzung der Zemente wurde nasschemisch nach Lithiummetaborat-Aufschluss durch Analyse mit ICP OES bestimmt. Die Bestimmung der kristallinen Mineralphasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (Theta-Theta Goniometer 3003 TT der Firma Agfa NDT Pantak Seifert). Die Zugabe von 10 % ZnO diente dabei als interner Standard für die quantitative Bestimmung des amorphen Anteils nach der Rietveld-Methode. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgten an Bruchstücken und Dünnschliffen der Zementsteinproben (REM Jeol JSM5900LV). Punktuelle quantitative Analysen wurden mit einem EDX-System (Firma Röntec) durchgeführt. Die Porosität und die Porengrößenverteilung von Zementsteinproben wurden mit einem Quecksilberdruckporosimeter (AutoPore III der Fa. Micromeritics) ermittelt. Die spezifische Oberfläche von Zementproben wurde nach DIN EN 196-6 ermittelt. Die Carbonatisierungstiefe wurde durch Besprühen von Probenbruchflächen mit ethanolischer Phenolphthaleinlösung gemessen. Die Festigkeit der Proben wurde nach EN 196-1 bestimmt.
In den Tabellen 1 und 2 sind die chemische und mineralogische Zusammensetzung, bzw. spezifische Oberfläche nach Blaine der verwendeten Zemente dargestellt. Die alkalireichen Zemente C1, C1A und C1B sind aus Klinker desselben Zementwerks hergestellt und unterscheiden sich hauptsächlich in der Feinheit. Der Zement C2 ist ein alkaliarmer Zement. Die Zemente C3 und C4 unterscheiden sich hauptsächlich in den Gehalten an C_3A und C_4AF.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Zemente in M.-%

Name	Zement	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Na_2O_{eq}
		M.-%								
C1	CEM I 32,5 R	18,70	5,01	3,53	61,34	1,64	2,81	1,20	0,24	1,02
C1A	CEM I 42,5 R	18,56	5,86	3,52	63,74	1,76	3,17	1,24	0,25	1,06
C1B	CEM I 52,5 R	18,07	5,45	3,36	63,79	1,74	3,52	1,23	0,25	1,06
C2	CEM I 32,5 R	22,09	4,95	2,80	62,55	0,99	2,70	0,46	0,26	0,56
C3	CEM I 32,5 R	20,04	5,06	2,29	65,44	1,49	2,45	0,97	0,19	0,83
C4	CEM I 32,5 N SR	20,00	3,71	5,60	63,67	1,88	2,35	0,84	0,12	0,67

Tab. 2: Mineralogische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche nach Blaine der verwendeten Zemente

Zement	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Sp. Oberfläche
	M.-%				cm²/g
C1	56,6	11,3	6,6	12,6	3200
C1A	57,5	13,7	8,8	11,8	4000
C1B	57,0	13,7	8,7	9,2	5000
C2	45,7	23,7	8,7	8,7	3250
C3	56,0	15,6	9,1	7,1	2650
C4	48,3	22,1	1,3	18,7	3600

Aus den Zementen wurden Mörtelproben mit Abmessungen 4 x 4 x 16 cm³ nach DIN EN 196-1 mit w/z-Werten von 0,5 hergestellt. Für die Herstellung ausgewählter Proben diente Kalksteinbrechsand mit der Korngrößenverteilung des Normsandes als Gesteinskörnung. Um den Einfluss des Na_2O-Äqu. auf die Carbonatisierung näher zu untersuchen, wurde der Alkaligehalt des Portlandzements C2 mit 0,56 M.-% Na_2O-Äqu. mittels Zugabe von NaOH auf das Na_2O-Äquivalent von C1 (1,02 M.-%) bei der Probenherstellung angehoben.
Parallel zu den Mörtelproben wurden Pasten mit einem w/z-Wert von 0,5 hergestellt. Um eine Sedimentation der fließfähigen Bindemittelleime zu verhindern, wurden die Mischungen vor dem Einfüllen in die Schalungen (160 x 40 x 40 mm^3) in Weithalsflaschen gefüllt und in Rotation gehalten bis eine Konsistenz von 7±1 cm, mittels Mini-Slump-Test gemessen, erreicht wurde.
Nach 1 d Lagerung in Form bei 20 °C und > 95 % r.F. wurden die Mörtel-, bzw. Pastenprismen ausgeformt. Weiter wurden die Proben 1 d bei 20 °C und 65 % r.F und anschließend bei 20° C und 35 % r.F. bis zur CO_2-Behandlung gelagert. Das Alter der Proben betrug 1, 7, bzw. 14 d bei der CO_2-Behandlung.
Der kritische Punkt im pT-Phasendiagramm des Kohlendioxids (Abb. 1) liegt bei 72,8 bar und 31,2 °C. Die Proben wurden 4 bzw. 24 h in einem Reaktor (Abb. 2) in $scCO_2$ mit einem Druck von 150 bar und bei einer durch Thermostat kontrollierten Temperatur von 50 °C behandelt (roter Punkt, Abb. 1). Der relativ hohe Druck von 150 bar wurde gewählt, um die Eindringung von $scCO_2$ in die Zementsteinmatrix möglichst zu beschleunigen. Der Aufbau des Drucks erfolgte innerhalb einer Stunde. Während des Druckaufbaus stieg durch die exotherme Carbonatisierungsreaktion die Temperatur im Druckreaktor bei Mörtelproben bis zu ca. 60 °C, bei Pastenproben bis zu ca. 75 °C. Der Abbau des Drucks erfolgte in der Regel innerhalb einer Stunde, wurde aber teilweise auf 3 Stunden verlängert, da die Mörtelproben mit Zementen höherer Festigkeitsklasse C1A und C1B bei einstündigem Druckabbau zerstört wurden. Zusätzlich wurde die 4 bzw. 24-stündige Carbonatisierung im gasförmigen CO_2 bei 20 °C und 50 bar durchgeführt. Nach der $scCO_2$-Behandlung wurden die Proben mit feuchten Tüchern abgedeckt, falls nötig auf 20 °C abgekühlt und auf ihre Carbonatisierungstiefe, Länge, Gewicht und Festigkeit hin untersucht. Parallel erfolgten die Untersuchungen an nicht carbonatisierten Referenzproben. Die Porosität, die Porengrößenverteilung und die Gefügeausbildung wurden an Bruchstücken der Proben untersucht. Für die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung mittels XRD wurden die Proben bei 40 °C getrocknet und < 32 µm aufbereitet.

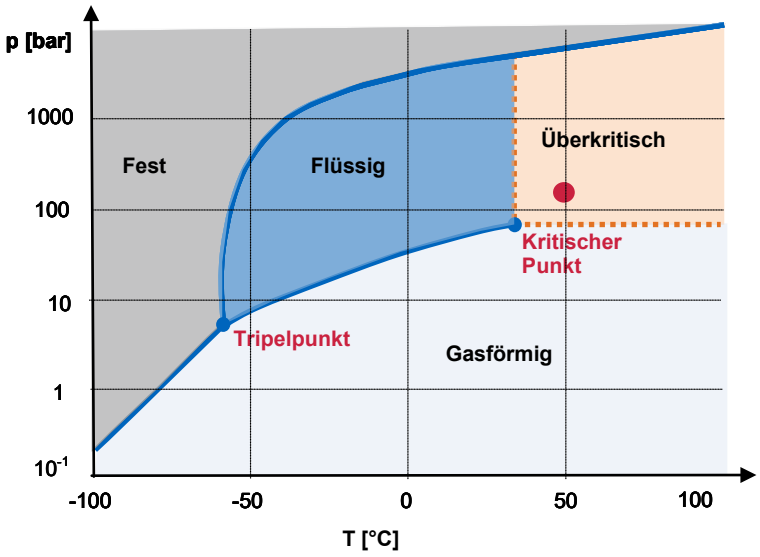


Abb. 1: Phasendiagramm des Kohlenstoffdioxids [20]

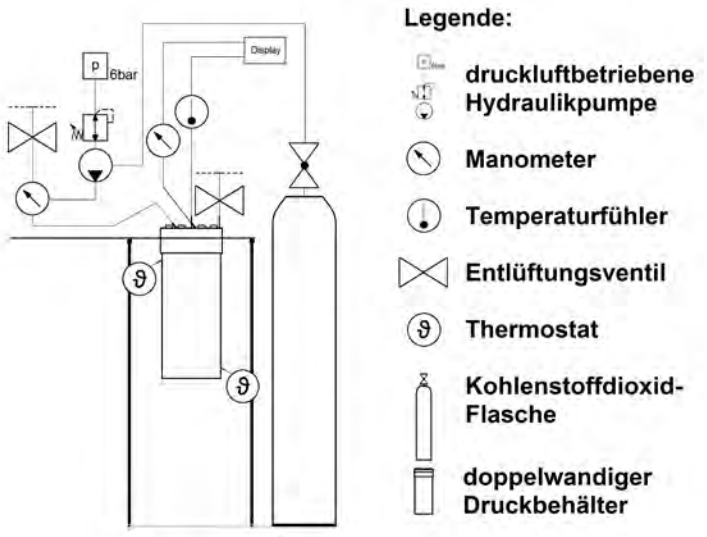


Abb. 2: Anlage für die $scCO_2$-Behandlung

2.2. Ergebnisse und Diskussion

2.2.1. Carbonatisierungstiefe

Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit von Zementstein-, bzw. Mörtelproben ist in erster Linie von Porosität und Feuchte des Zementsteins abhängig [16]. Mit zunehmender Zementsteinfeuchte und abnehmender Porosität nimmt die Carbonatisierungsgeschwindigkeit deutlich ab. So zeigten die Mörtelprismen mit zunehmender Vorlagerungsdauer, d.h. mit abnehmender Feuchte, eine zunehmende Carbonatisierungstiefe nach $scCO_2$ Behandlung (Abb. 3). Eine höhere Zementfeinheit (höhere Festigkeitsklasse) führte zu einem höheren Hydratationsgrad des Zementes und damit zu einer geringeren Porosität des Zementsteines, was sich negativ auf die Carbonatisierungstiefe auswirkte.

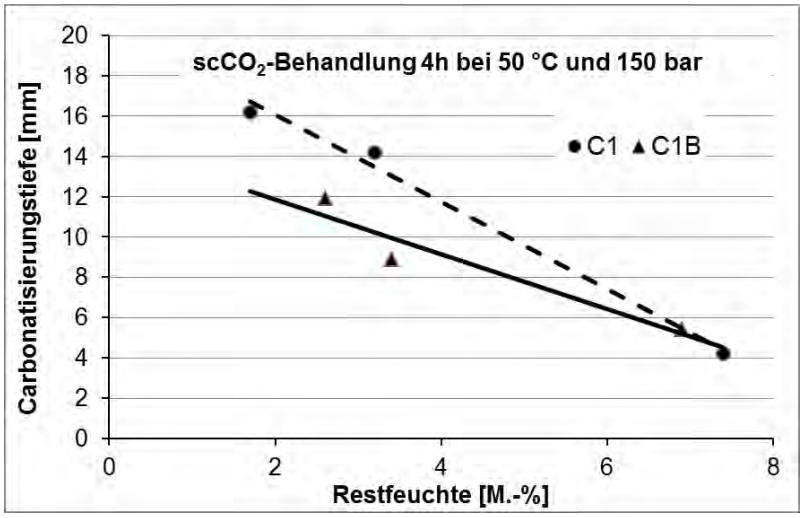


Abb. 3: Carbonatisierungstiefe von Mörtelproben mit CEM 32,5 R (C1) und CEM 52,5 R (C1B) nach der $scCO_2$-Behandlung bei 50 °C und 150 bar in Abhängigkeit von der Feuchte der Proben vor der Carbonatisierung. Die Restfeuchte wurde durch die Trocknung der Proben bei 50 °C bis zum Gleichgewicht ermittelt

Bei gleichbleibender Porosität spielte auch der Alkaligehalt des Zementsteins eine Rolle. Die Carbonatisierungstiefe der Mörtelproben mit C1 und C2 war von dem Alkaligehalt des Zements abhängig. Die Proben mit höherem Zementalkaligehalt C1 zeigten insgesamt geringere Carbonatisierungstiefen (Abb. 4). Der Zement C1 enthält mehr Alit und damit auch mehr Portlandit im Zementstein als der alkaliärmere Zement C2. Die Porositäten der Referenzproben mit C1 und C2 waren nahezu identisch. Um zu klären, ob hauptsächlich der Alkaligehalt oder auch der C_3S-Gehalt des Zementes einen Einfluss auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit ausübt, wurde - wie schon erwähnt - dem alkaliärmeren Zement NaOH bis zum Alkaligehalt des Zementes C1 zudosiert. Die Alkalizugabe führte zu einer geringeren Carbonatisierungstiefe, als die bei den Proben mit Zement C1 gemessene (Abb. 4), d.h. die Carbonatisierungsgeschwindigkeit nimmt mit dem Alkaligehalt des Zements ab. Eine fast vollständige Carbonatisierung zeigten die Mörtelproben mit C_3A-armen und alkaliarmen SR-Zement C4.

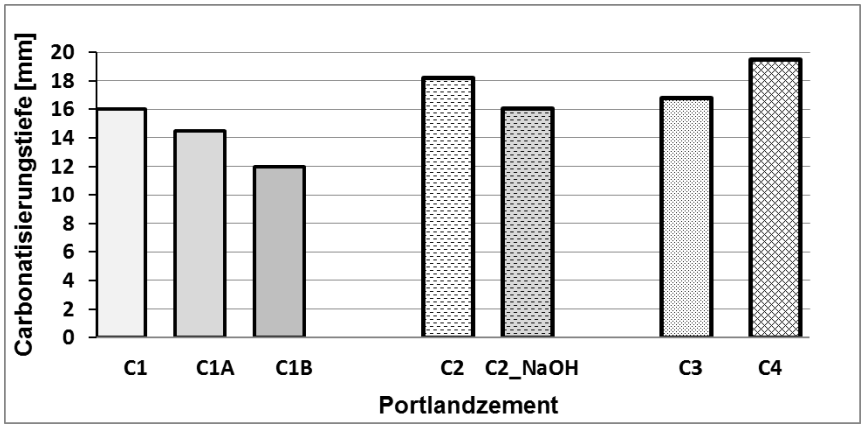


Abb. 4: Carbonatisierungstiefe von Mörtelproben nach der Behandlung im $scCO_2$ bei 50 °C und 150 bar in Abhängigkeit von dem verwendeten Zement. C2_NaOH – bis zum Na_2O_{eq} des Zementes von 1,02 M.-% alkalidotierte Probe.

2.2.2 Druck- und Biegezugfestigkeiten

Die $scCO_2$-Behandlung bei 150 bar führte zu deutlichen Druckfestigkeitszunahmen der Mörtelproben (Abb. 5). Nach 4 h Behandlung wurden in Abhängigkeit von der Carbonatisierungstiefe relative Festigkeiten (bezogen auf Festigkeiten der Referenzproben) von ca. 120 bis ca. 270 % gemessen (Abb. 5). Die absoluten Druckfestigkeiten der Proben mit Portlandzementen der Festigkeitsklasse 32,5 R (N) waren mit ca. 64 bis 68 MPa deutlich höher als die 28 d-Normfestigkeiten dieser Zemente (Abb. 6). Die höchste Druckfestigkeit von 71 MPa wurde an Mörtelproben mit Kalksteinbrechsand gemessen. Diese Proben hatten allerdings durch massenbezogenen Austausch des Normsandes einen höheren Volumenanteil an Leim. Die Verwendung von Portlandzementen höherer Festigkeitsklassen führte zu einem geringeren Festigkeitszuwachs. Die Druckfestigkeiten der Proben mit alkaliärmeren Zementen C2 und C4 lagen höher als die des alkalireichen Zementes C1.
Die Carbonatisierung führte zu keiner Erhöhung der Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben (Abb. 7). In den meisten Fällen lag die Biegezugfestigkeit unter der der Referenzproben. Der Austausch des Quarzsandes durch Kalksteinbrechsand analoger granulometrischer Zusammensetzung verbesserte die Biegezugfestigkeiten nach der Carbonatisierung deutlich. Anscheinend diente die carbonatische Gesteinskörnung, im Gegensatz zum Quarzsand, als Kristallisationsfläche für die während der Carbonatisierung entstehenden Carbonatphasen, was zu einer besseren Verzahnung in der Kontaktzone zwischen Gesteinskörnern und Zementmatrix führte. Auch Farahi et al. [19] haben nach einer $scCO_2$-Behandlung den Anstieg der Biegezugfestigkeiten von Mörtelproben mit calcitischer Gesteinskörnung festgestellt.

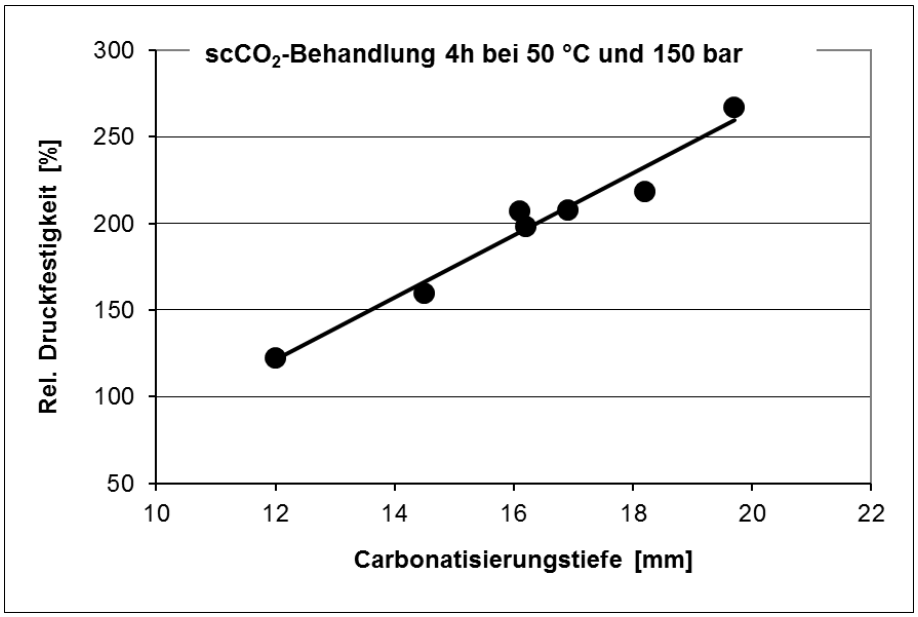


Abb. 5: Relative Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Carbonatisierungstiefe. Bezug - die Druckfestigkeit der Referenzproben (identische Vorlagerung) des gleichen Alters

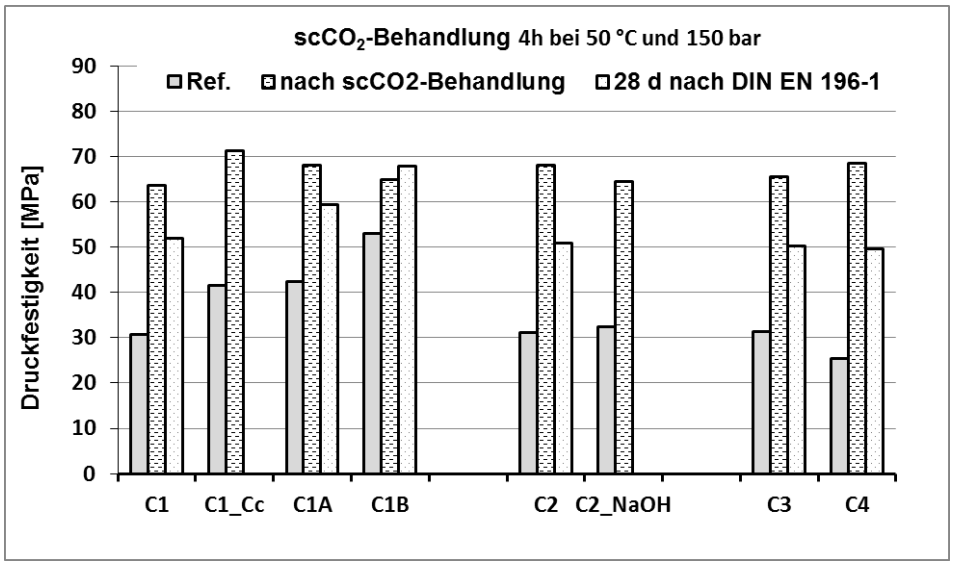


Abb. 6: Druckfestigkeiten der Mörtelproben mit verschiedenen Zementen. C1_Cc – Proben mit Kalkbrechsand, C2_NaOH – mit NaOH dotierte Proben

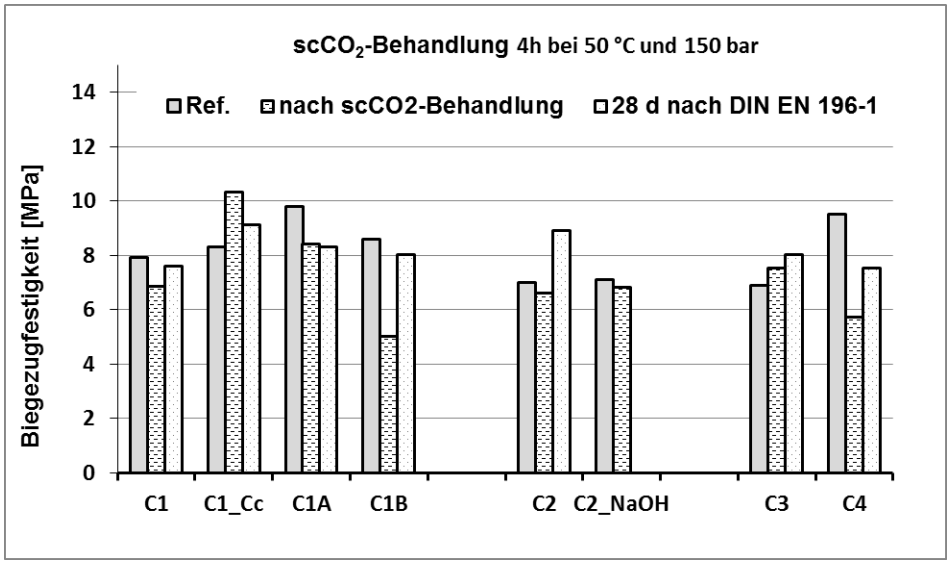


Abb. 7: Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit verschiedenen Zementen. C1_Cc – Proben mit Kalkbrechsand, C2_NaOH – mit NaOH dotierte Proben

In früheren eigenen Untersuchungen [21] wurde festgestellt, dass auch die 48 h Behandlung der Zementsteinproben mit w/z = 0,6 in CO_2 bei nur 3 bar und 20 °C zur Festigkeitserhöhung führen kann. Daher wurden die Mörtelproben mit C1 zusätzlich 4 h und 24 h bei 20 °C und 50 bar im gasförmigen CO_2 behandelt. Auch das Behandlungsregime mit überkritischem CO_2 wurde auf 24 h erweitert. Ein Teil der behandelten Proben wurde in Wasser bei 20 °C, bzw. in Klima 20 °C / 65 % r. F. weiter bis zum Alter von 28 d gelagert.

Erwartungsgemäß nahmen die Druckfestigkeiten mit zunehmendem Behandlungsdruck und -dauer zu (Abb. 8). Nach 4 stündiger Carbonatisierung bei 50 bar wurde ein deutlicher Festigkeitszuwachs festgestellt, allerdings lagen die Festigkeiten, auch nach weiterer Lagerung bis zum Alter von 28 d in Wasser, unter dem Niveau der

Normfestigkeit. Die 24 h Behandlung im gasförmigen CO_2 brachte einen nahezu identischen Festigkeitszuwachs wie die 4 h Behandlung im überkritischen CO_2. Die weitere Lagerung der mit CO_2 behandelten Proben in Wasser, bzw. im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r.F. führte zu einem weiteren Anstieg der Druckfestigkeiten. Die höchsten 28 d Druckfestigkeiten wurden nach der anschließenden Lagerung bei 20 °C und 65 % r.F. erreicht und waren bei den 24 h im $scCO_2$ behandelten Proben mit 98 MPa fast doppelt so hoch wie die 28 d-Normfestigkeit. Auch die Biegezugfestigkeiten nahmen deutlich zu und übertrafen die, die an den nach DIN EN 196-1 28 d gelagerten Proben gemessen wurden. Nach der Carbonatisierung bleibt noch ein geringer Anteil an Klinkermineralien unreagiert. Nach dem Druckabbau reagieren die Calciumsilikate mit Wasser unter Bildung von C-S-H-Phasen und Portlandit. Während der weiteren Lagerung ist eine puzzolanische Reaktion zwischen Portlandit und des während der Carbonatisierung entstandenen Silikagels möglich. Die Bildung der C-S-H Phasen führte zu einer weiteren Erhöhung der Druck- und Biegezugfestigkeiten.

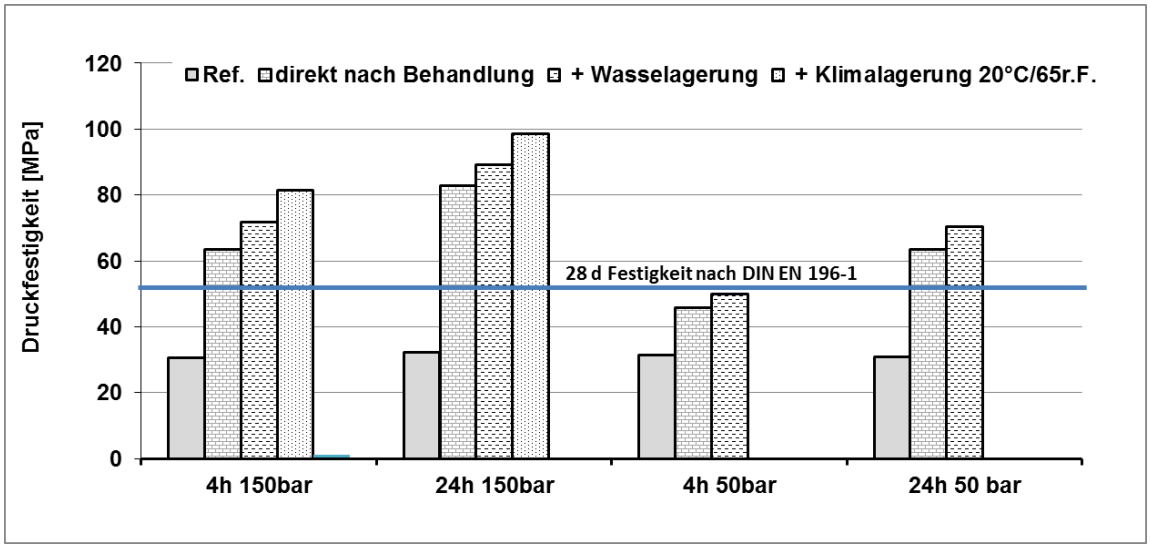


Abb. 8: Druckfestigkeit der Mörtelproben mit Zement C1 nach verschiedenen Behandlungen.

2.2.3 Volumenänderung

Unmittelbar nach der Carbonatisierung zeigten Mörtelproben, unabhängig von der Zementzusammensetzung, eine Längenzunahme bis ca. 0,33 mm/m. Mit zunehmender Behandlungsintensität (Druck und Dauer) nahm die Dehnung zu. Die Längenzunahme resultiert möglicherweise aus (a) der Zunahme der Volumen der festen Phasen durch Bildung von $CaCO_3$ aus Portlandit und (b) der Aufnahme von Reaktionswasser, welches sich in den Zwischenräumen des Silikagels, bzw. der carbonatisierten CSH-Phasen anlagert und zum Quellen führt. Während der Carbonatisierung des Portlandits nimmt das Feststoffvolumen, je nach gebildeter $CaCO_3$-Modifikation, zwischen ca. 2 und 13 % zu. Andererseits ist bekannt, dass die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen zu einem Schwindvorgang im Zementstein führt. Nach [22] bzw. [23] ist dieses Schwinden hauptsächlich auf die Bildung der hoch polymerisierten Silikagele und auf eine damit verbundene Volumenreduzierung zurückzuführen. Ob der Zementstein während der Carbonatisierung mit $scCO_2$ quillt oder schwindet, ist von der Porosität des Zementsteins abhängig. In früher

durchgeführten Untersuchungen [24] wurde von den Autoren festgestellt, dass bei den Zementsteinproben mit einem höheren w/z-Wert von 0,6 der vorhandene Porenraum ausreicht, um ein zusätzliches Volumen des Feststoffes aufzunehmen, ohne den Aufbau einer Dehnung erzeugenden Spannung. Die Carbonatisierung von C-S-H-Phasen verursacht in diesem Fall die Kontraktion der Proben.

2.2.4 Porosität und Porengrößenverteilung

Die Referenzproben mit Zementen der Festigkeitsklasse 32,5 zeigten relativ hohe Porosität, die im Bereich von ca. 40 Vol.-% bei Zementsteinen und ca. 18 Vol.-% bei Mörteln lag. Die Zementzusammensetzung und die Alkalidotierung beeinflusste die Gesamtporosität der Referenzproben nur geringfügig. Mit zunehmender Festigkeitsklasse nahm die Porosität der Referenzproben erwartungsgemäß ab. Die Behandlung mit überkritischem, bzw. gasförmigem CO_2, führte zu einer deutlichen Reduzierung der Porosität und einer Zunahme des Anteils an Gelporen (< 20 nm). Die Lagerung der carbonatisierten Proben in Wasser führte zu einer weiteren Reduzierung der Porosität. Der Anteil an Gelporen nahm dabei ab. In der Abbildung 9 ist als Beispiel die Porengrößenverteilung der Mörtelproben mit Zement C4 dargestellt.

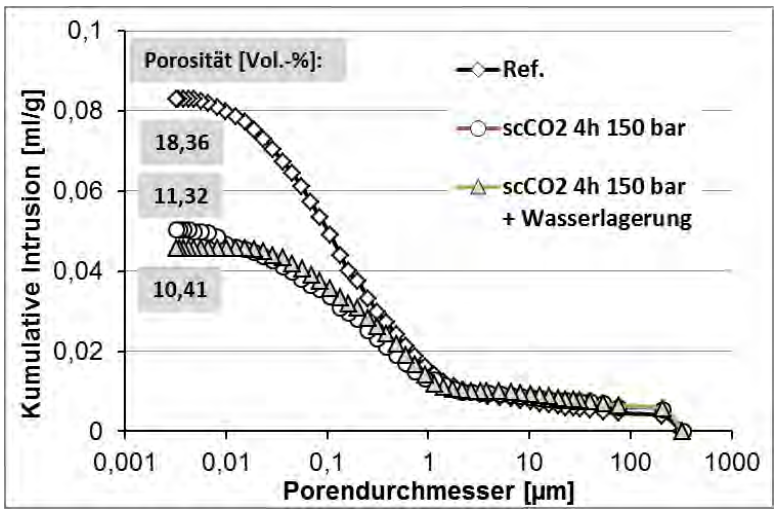


Abb. 9: Porengrößenverteilung der Mörtelproben mit Zement C4 vor und nach der 4h-Behandlung in $scCO_2$ bei 50 °C und 150 bar Druck, bzw. nach einer weiteren Lagerung der behandelten Proben in Wasser bei 20 °C bis zum Alter von 28 d

2.2.5 Mineralogische Untersuchungen

Die Carbonatisierung der Zementsteine führte zu einer wesentlichen Veränderung des Phasenbestands. In Referenzproben wurden mittels Röntgenbeugung die üblichen Hydratphasen des Portlandzementes Portlandit und Ettringit festgestellt (siehe Abb. 10). Als Hauptbestandteil lagen röntgenamorphe Verbindungen vor, die wohl hauptsächlich den CSH-Phasen zuzuordnen sind. Weiterhin wurden Calcit und die unhydratisierten Klinkermineralien Alit, Belit (β-C_2S), Brownmillerit (C_4AF) und geringe Mengen an C_3A gefunden. Nach der $scCO_2$-Behandlung veränderte sich die Mineralphasenzusammensetzung des Zementsteins deutlich. Der Gehalt an C-S-H-Phasen (röntgenamorpher Anteil) nahm ab, die Hydratphase Ettringit wurde nicht identifiziert. Die Gehalte an unreagierten Calciumsilikaten β-C_2S und C_3S nahmen

ebenfalls deutlich ab. Die geringen Mengen an Portlandit sind auf die, direkt nach dem Carbonatisierungsprozess erfolgte, Hydratation des nicht carbonatisierten Alites bzw. Belites, zurückzuführen. Das Calciumcarbonat, zusammengesetzt aus den drei Modifikationen Calcit, Aragonit und Vaterit, war die dominierende Verbindung. Die Alkalität und der C_3A-Gehalt der Zemente zeigten keinen deutlichen Einfluss auf die mengenmäßige Verteilung der Carbonatmodifikationen. Die Gehalte an Carbonatphasen waren in allen in $scCO_2$ behandelten Proben wie folgt verteilt: Calcit > Vaterit > Aragonit. In den carbonatisierten Proben wurden mittels XRD keine Al- und sulfathaltigen Proben identifiziert.
In früheren eigenen Arbeiten [16] wurden die Veränderung der CSH-Phasen und der Al-haltigen Phasen mittels Festkörper-NMR-Untersuchungen an in $scCO_2$ behandelten Zementsteinproben durchgeführt. Die Untersuchungen mittels ^{29}Si NMR-Spektroskopie haben gezeigt, dass während der Carbonatisierung die den unhydratisierten Silikaten und C-S-H-Phasen zugehörigen Spezies Q^0, Q^1 und Q^2 deutlich abnehmenund zusätzlich die Spezies Q^3 und Q^4 entstehen, was auf einen sehr hohen Polymerisationsgrad hinweist. Die ^{27}Al-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass bei uncarbonatisierten Zementsteinproben verbrückende Q^2-Aluminiumtetraeder in den CSH-Phasen (Q^2(2Si)) und ein großer Anteil von Aluminium im Ettringit vorliegen. Während der überkritischen Carbonatisierung wird Ettringit zerstört und das Aluminium in die entstehende Silikagel-Struktur eingebaut (Q^4(4Si)).

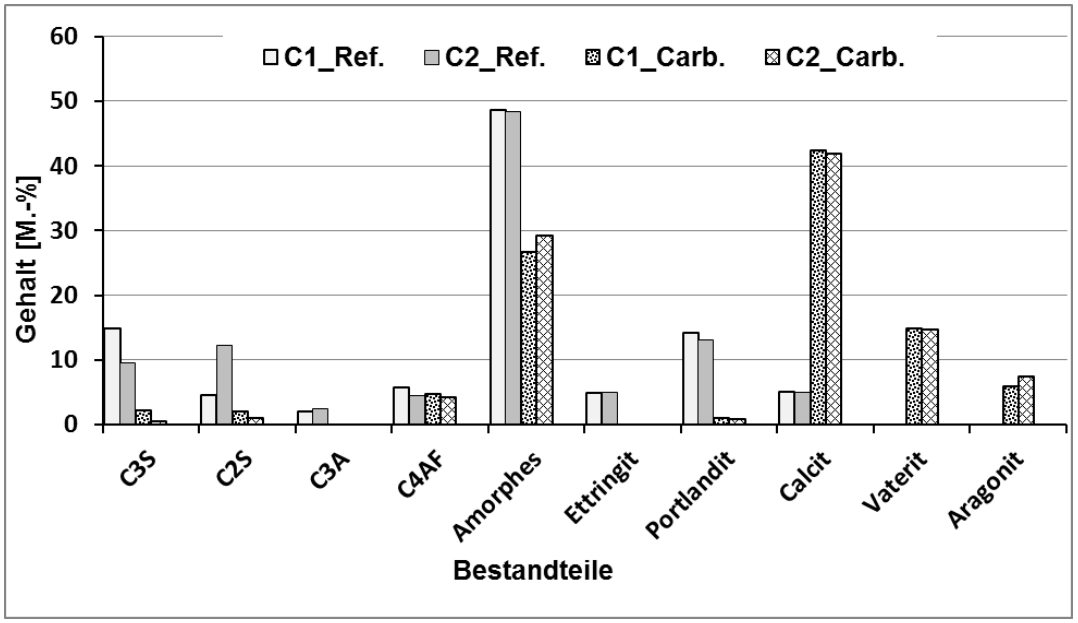


Abb. 10: Veränderung der mineralogischen Zusammensetzung von Zementsteinproben mit den Zementen C1 und C2 nach 4 h Carbonatisierung bei 50 °C und 150 bar Druck

Mittels Rasterelektronenmikroskopie waren im Gefüge des hydratisierten Zementsteins die unreagierten Klinkermineralien C_3S, C_2S und C_4AF sowie die Hydratphasen C-S-H und Portlandit zu beobachten (nicht im Bild). Die $scCO_2$-Carbonatisierung führte zu einer deutlichen Veränderung des Zementsteingefüges, wobei eine dichtere, hauptsächlich aus unregelmäßig geformten, kompakten Partikeln bestehende Struktur entstanden ist (Abb. 11). In den Rückstreubildern des Anschliffes der carbonatisierten Probe sind in der feinkörnigen, hauptsächlich carbonatischen Bindemittelmatrix hellere C_4AF-Partikel und dunklere Si-reiche Bereiche ($SiO_2 \cdot xH_2O$) identifizierbar. Die Calciumsilikate reagierten während der Carbonatisierung in großem Maße mit saurer

Porenlösung unter der Bildung von bis zu ca. 30 µm großen Silikagelpartikeln. Diese sind anstelle der ursprünglichen Alit- oder Belit-Partikel zu finden. Das C/S-Verhältnis dieser Partikel, berechnet aus EDX-Analysen, war sehr niedrig und lag im Bereich zwischen 0,2 und 0,8. Unreagierte Calciumsilikate C_3S und C_2S sind nur vereinzelt festzustellen (nicht im Bild).

Bruchstück Anschliff

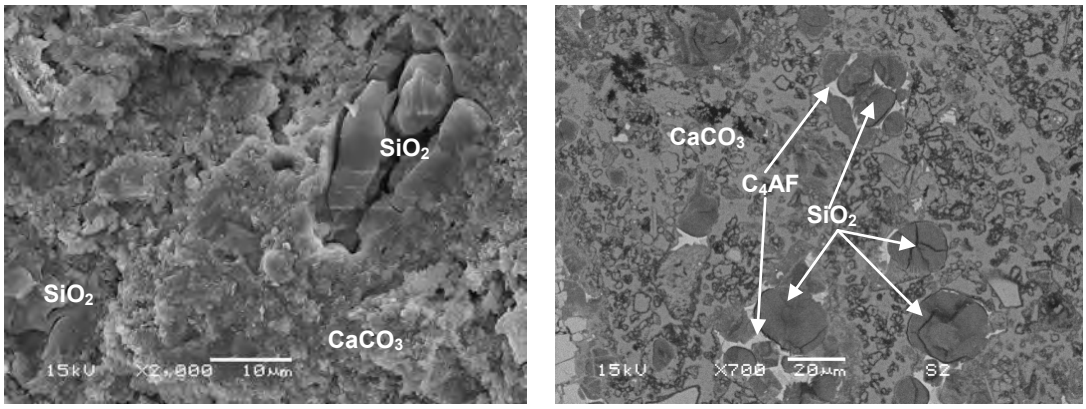


Abb. 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Zementsteins nach 4 h $scCO_2$-Behandlung. Sekundärelektronen- (links) und Rückstreuelektronenbild (rechts), Zementstein mit Zement C1

4. Zusammenfassung

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die gezielte Carbonatisierung bei erhöhten CO_2 Partialdrucken zu einer deutlichen Veränderung der Zementsteingefüge führt. Die Zersetzung von Hydratphasen und z.T. auch nicht hydratisierten Klinkermineralien unter Bildung von $CaCO_3$-Phasen, hauptsächlich Calcit, führt zu einem dichteren Gefüge und zu einer deutlichen Erhöhung der Druckfestigkeiten. Die Druckfestigkeiten nahmen mit zunehmendem CO_2-Behandlungsdruck und -dauer zu. Durch die Verwendung einer calcitischen Gesteinskörnung können auch die Biegezugfestigkeiten gesteigert werden. Während der Lagerung von carbonatisierten Proben in Wasser oder an der Luft bei 20 °C und 65 % r.F. nahmen die Druck- und Biegezugfestigkeiten aufgrund der Hydratation der Restklinkermineralien weiter zu. Die im $scCO_2$ behandelten und anschließend bei 20 °C und 65 % r.F. gelagerten Proben erreichten im Alter von 28 d eine fast doppelt so hohe Druckfestigkeit wie die 28 d-Normfestigkeit.
Die Porosität und die Feuchte vor der Carbonatisierung spielen eine entscheidende Rolle für die Carbonatisierungsgeschwindigkeit von Zementstein- bzw. Mörtelproben. Die Verwendung von Zementen einer höheren Festigkeitsklasse, bei hier gewählter Vorbehandlung, hatte aufgrund der geringeren Porosität vor der Behandlung einen negativen Einfluss auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und damit auf die Festigkeitserhöhung. Auch die höhere Alkalität des Zementsteines führt zu einer langsameren Carbonatisierung. Die höchste Carbonatisierungstiefe und den höchsten Festigkeitszuwachs zeigten die Proben mit C_3A- und alkaliarmem Zement.
Die CO_2-Behandlung könnte eine Anwendung bei der Herstellung von z.B. zementgebundenen, porösen Leichtbauteilen (Leichtbauplatten, Holzbeton etc.) finden. Solche Baustoffe würden ein hohes Rohdichte-Festigkeits-Verhältnis aufweisen, kein Carbonatisierungsschwinden zeigen und resistent sein gegen Sulfatangriff und andere

chemische Angriffe im basischen Bereich. Für die Bewehrung solcher Platten könnten kostengünstige, nicht-alkaliresistente Glasfasern eingesetzt werden.
In Anbetracht der laufenden Diskussionen und Überlegungen zum Klimaschutz bietet die Carbonatisierung auch die Möglichkeit, einen Teil des während der Baustoffproduktion freigesetzten klimaschädlichen Gases langfristig einzubinden.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes.

Literatur

[1] Chang, C.F., Chen, J. W.: Strength and Elastic Modulus of Carbonated Concrete. ACI Materials Journal, Vol. 102, Nr. 5, 2005, pp. 315-321

[2] Shi, C, He, F., Wu, Y: Effect of pre-conditioning on CO_2 curing of lightweight concrete blocks mixtures. Construction and Building Materials, Vol. 26, 2012, pp. 257-267

[3] Shao, Y., Wang, S., Bernardin, G.: CO_2 Uptake of Cement Exposed to As-Captured Flue Gas. Proceed. of 12th Int. Cong. on the Chem. of Cem., 8-13 Juli, Montreal, 2007

[4] Soroushian, P., Won, J.-P., Chowdhury, H., Nossoni, A.: Development of accelerated processing techniques for cement-bonded wood particleboard. Cement and Concrete Composites, Vol. 25, 2007, 721-727

[5] Simatupang, M.H., Habighorst, C.: Investigations on the Influence of the Addition of Carbon Dioxide on the Production and Properties of Rapidly Set Wood-Cement Composites, Cement and Concrete Composites, Vol. 17, 1995, pp. 187-197

[6] Achternbosch, M., Kupsch, C., Nieke, E., Sardemann, G.: Sind „Green Cements“ die Zukunft? Teil 1: Novacem®. KIT Scientific Reports 7589, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011

[7] De Silva, P., Bucea, L., Sirivivatnanon, V.: Chemical, microstructural and strength development of calcium and magnesium carbonate binders. Cement and Concrete Research, Vol. 39, 2009, pp. 460-465

[8] Bukowski, J.M., Berger, R.L.: Reactivity and strength development of CO_2 activated non-hydraulic calcium silicates. Cement and Concrete Research, Vol. 9, 1979, pp. 57-68

[9] DeCristofaro, N., Sahu, S.: Exploring the Chemical Properties and Performance Results of sustainable Solidia Cement™ and Solidia Concrete™. Concrete, Vol. 17, 2015, pp. 82-88

[10] Atakan, V., Sahu, S., Quinn, S., Hu, X., DeCristofaro, N.: CO_2 matters – advances in a new class of cement, Zement Kalk Gips (ZKG), Nr. 3, 2014

[11] Cement treated with high-presure CO_2. US Patent Nr. 5,518,540; 1996

[12] García-González, C. A.; Hidalgo, A.; Andrade, C.; Alonso, M. C.; Fraile, J., López-Periago, A. M.; Domingo, C.: Modification of Composition and Microstructure of Portland Cement Pastes as a Result of Natural and Supercritical Carbonation Procedures; Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, 2006, pp. 4985-4992

[13] Hidalgo, A; Domingo, C.; Garcia, C.; Petit, S.; Andrade, C.; Alonso, C.: Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation. Journal of Materials Science; Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 3101-3111, 2008

[15] Short, N. R.; Brough A. R.; Seneviratne A. M. G.; Purnell, P.; Page, C. L.: Preliminary investigations of the phase composition and fine pore structure of super-critically carbonated cement pastes. Journal of Materials Science, Vol. 39, 2004, pp. 5683-5687

[16] Urbonas, L., Heinz, D., Hilbig, H., Reger, J.: The influence of supercritical carbon dioxide on the properties of hardened cement paste. Cement International, No. 4, 2010, pp. 73-81

[17] Purnell, P.; Short, N. R., Page, C. L.: Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 1: mechanical testing and chemical analysis. Composites: Part A: applied science and manufacturing, Vol. 32, 2001, pp. 1777-1787

[18] Hermawan, D., Hata, T., Umemura, K., Kawai, S., Nagadomi, W., Kuroki, Y.: Rapid production of high-strength cement-bonded particleboard using gaseous or supercritical carbon dioxide. J. Wood Sci., Vol. 43, 2008, pp. 3101-3111

[19] Farahi E., Purnell P., Short, N. R.: Supercritical carbonation of calcareous composites: Influence of curing. Cement and Concrete Composites. Vol. 43, October 2013, pp. 48-53

[20] Phasendiagramm des Kohlenstoffdioxides. http://ofm.uni-duisburg.de/de/lehre/07-ss/ss2007_bioreaktor/2007-05-07-Phasendiag.pdf

[21] Urbonas, L., Heinz, D., Hilbig, H., Reger, J.: Carbonatisierung durch überkritisches CO_2 – Weg zu neuen Werkstoffen? Beiträge zum 50. DAfStb-Forschungskolloquium am 8./9. Oktober 2009 an der TU München, S. 157 – 164

[22] Chen, J. J., Thomas, J. J., Jennings, H. M.: Decalcification shrinkage of cement paste. Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, p. 801-806

[23] E.G. Swenson, P.J. Sereda, Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement, J. Appl. Chem. Vol. 18, 1968, pp. 111–117

[24] Leno, V.; Urbonas, L.; Heinz, D.: Carbonatisierung von Zementstein mit CO_2 im überkritischen Zustand. 18. Internationale Baustofftagung, ibausil, Bauhaus Universität Weimar, 12. - 15. September 2012, S. 2-0427 – 2-0434

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz heinz@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstr. 7
81245 München

Dr.-Ing. Liudvikas Urbonas urbonas@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstr. 7
81245 München

Bellmann, F., Sowoidnich, T., Ludwig, H.-M.

Modellierung der Hydratationskinetik

1. Einleitung

Tricalciumsilikat (Ca_3SiO_5, C_3S) ist der Hauptbestandteil moderner Portlandzementklinker. Es reagiert mit Wasser zu C-S-H und Calciumhydroxid und diese Reaktion ist verantwortlich für die Festigkeitsentwicklung des Betons. Die Kinetik der Hydratation wurde bereits in vielen Arbeiten untersucht und die Ergebnisse dieser Publikationen wurden in entsprechenden Monographien zusammengefasst (STARK & WICHT, TAYLOR, LOCHER). Nach dem Anmachen mit Wasser wird eine erste Reaktion beobachtet, die jedoch schnell wieder abklingt. Danach beträgt der Hydratationsgrad weniger als 1-2 %, sofern Feinheit und Wasser/Zement-Wert praxisrelevanten Bedingungen entsprechen. An die erste Reaktion schließt sich eine Induktionsperiode oder dormante Periode an, deren Länge 1-4 Stunden betragen kann. Die Dauer der Induktionsperiode hängt von der Anwesenheit weiterer Substanzen, dem Wasser/Bindemittel-Wert, der Temperatur und anderen Faktoren ab. Die Hauptreaktion beginnt am Ende der Induktionsperiode und ist durch eine deutliche Zunahme der Reaktionsrate gekennzeichnet. Nach etwa 1-2 Tagen ist die Hauptreaktionsperiode abgeschlossen und der erreichte Hydratationsgrad hängt im Wesentlichen von der Feinheit des Ausgangsstoffes ab. Die Wärmeentwicklungsrate bei der Hydratation einer Tricalciumsilikatprobe mit einer Feinheit von 2300 cm²/g (Blaine) ist in Abbildung 1 als Funktion der Zeit geplottet. Weiterhin dargestellt ist der Umsatzgrad, welcher aus der gemessenen Reaktionswärme berechnet wurde.

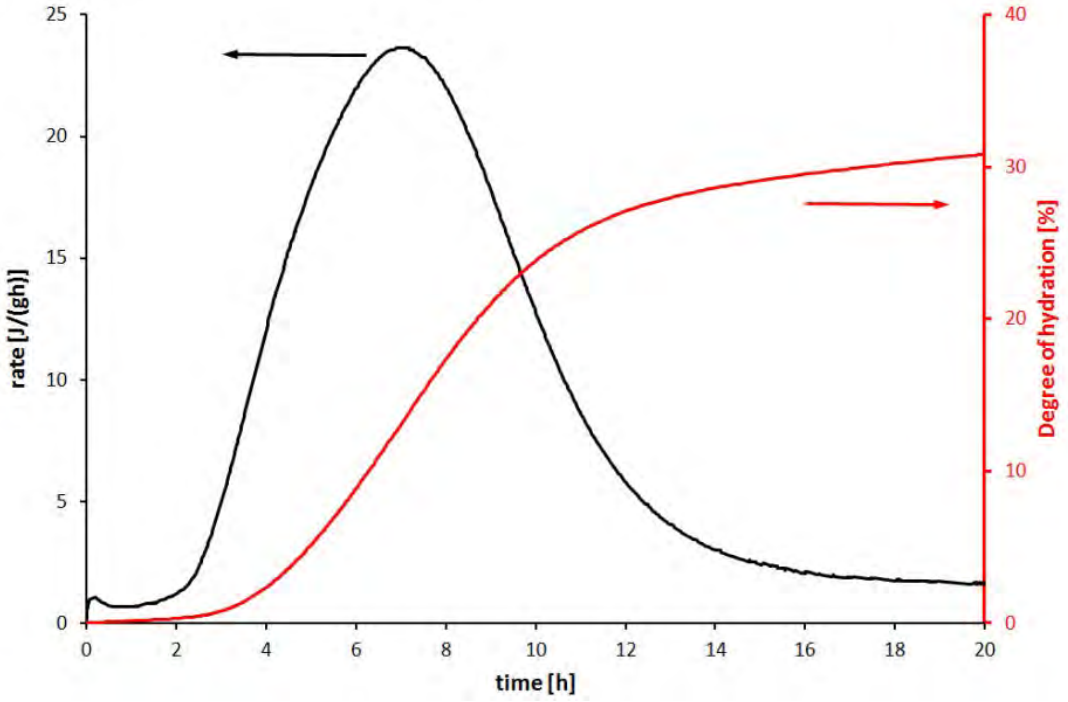


Abb. 1: Gemessene Wärmeentwicklungsrate bei der Hydratation von Tricalciumsilikat (T=25°C, w/b=0,50) und daraus berechneter Umsatzgrad

Die in Abbildung 1 dargestellten Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung von Reaktionsrate und Umsatzgrad werden durch unabhängige Untersuchungen mit anderen analytischen Verfahren wie Röntgenbeugung, Thermoanalyse und ^{29}Si-Kernresonanzspektroskopie bestätigt. Mit Hilfe dieser Arbeiten kann die Kinetik der Hydratation von Tricalciumsilikat relativ präzise dargestellt werden, wobei es sich um eine rein phänomenologische Betrachtung handelt. In den letzten Jahren wurden diese Studien durch Untersuchungen zu den Grundlagen der Hydratationskinetik ergänzt, um die Mechanismen der Reaktion verstehen und beeinflussen zu können. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Hydratation ein Prozess ist, der aus verschiedenen Teilschritten besteht. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses kann verstanden werden, wenn Daten für die einzelnen Teilschritte und ihre gegenseitige Interaktion zur Verfügung stehen. Dabei handelt es sich um die folgenden Einzelschritte: Auflösung des Ausgangsmaterials, Ionentransport in der Lösung, Bildung von Keimen für stabile und meta-stabile Reaktionsprodukte und Wachstum der Keime zu größeren Partikeln. Für einige dieser Teilschritte stehen bereits kinetische Daten zur Verfügung.
Die Auflösung von Tricalciumsilikat wurde in einer Reihe von Arbeiten untersucht (NICOLEAU ET AL., BISSCHOP & KURLOV, BELLMANN ET AL.). Es zeigte sich, dass die Auflösung von C_3S in Wasser ein sehr schneller Prozess ist. Die Auflösungsrate hängt dabei insbesondere von der Feinheit des Ausgangsstoffes und der Untersättigung hinsichtlich C_3S ab. In reinem Wasser ist die Auflösungsrate etwa um den Faktor 100 höher als in Lösungen wie sie bei der Hydratation von C_3S auftreten.
Die Bildung von C-S-H durch homogene und heterogene Keimbildung in übersättigten Lösungen wurde von GARRAULT-GAUFFINET & NONAT untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die Länge der Induktionsperiode vor der Keimbildung von der Übersättigung hinsichtlich des Reaktionsproduktes und dem Angebot von Substratoberflächen für die heterogene Keimbildung abhängt.
Durch die zitierten Studien stehen kinetische Daten für Auflösung und Keimbildung zur Verfügung. Entsprechende Grundlagenarbeiten für das Wachstum von C-S-H sind bisher allerdings nicht verfügbar. Mit den hier beschriebenen Untersuchungen soll diese Lücke geschlossen werden und damit Möglichkeiten für eine Simulation der Reaktionskinetik eröffnet werden.

2. Versuchsdurchführung

In den experimentellen Versuchen wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit von C-S-H in einer übersättigten Lösung bestimmt. Diese übersättigte Lösung wurde durch Zugabe einer Lösung mit relativ hoher Siliziumkonzentration zu einer gesättigten Calciumhydroxidlösung hergestellt. Weiterhin wurde Calciumkarbonat als Substrat für eine heterogene Keimbildung zugegeben.
Die gesättigte Calciumhydroxidlösung wurde nach Rühren von festem Calciumhydroxid (Merck, p.a.) in zweifach de-ionisiertem Wasser und anschließender Filtration (0,45 µm) erhalten. Ein Kontakt mit atmosphärischem Kohlendioxid wurde vermieden, indem die filtrierte Lösung direkt in eine geschlossene Glasflasche mit einem Volumen von 1 Liter geleitet wurde.
Die Lösung mit der relativ hohen Konzentration an Silizium wurde durch Hydratation von C_3S bei einem sehr hohen Wasser/Bindemittel-Wert hergestellt. Dazu wurden 0,45 g C_3S und 450 g zweifach de-ionisiertes Wasser bei gleichzeitiger Messung der Ionenleitfähigkeit intensiv gerührt. Nach etwa 2 Minuten, wenn die Leitfähigkeit den Wert von 0,95 mS/cm überstieg, wurde die Lösung filtriert. Die auf diesem Weg hergestellte Lösung hatte eine Calciumkonzentration von etwa 3 mmol/l und eine Siliziumkonzentration über 1000 µmol/l. Diese wurde mit der gesättigten

Calciumhydroxidlösung gemischt, um eine Übersättigung hinsichtlich C-S-H zu erzeugen.
In dem Kristallisationsexperiment wurden 0,7 l gesättigte Calciumhydroxidlösung und 5 g Calciumkarbonat (Calcit, Merck, reag. ph. eur., BET=0,377 m²/g) vorgelegt. Eine geringe Menge der Lösung (10 ml) wurde vor dem Experiment entnommen, um die Calcium- und die Siliziumkonzentration vor der Zugabe der zweiten Lösung bestimmen zu können. Die Lösung mit der relativ hohen Siliziumkonzentration wurde mit Hilfe eines Titrators in vier Schritten von jeweils 20 ml bei einer Titriergeschwindigkeit von 10 ml/min zugegeben. Zwischen den Zugaben lag eine Pause von etwa 30 Sekunden für die automatische Wiederbefüllung der Titrationseinheit. Die Lösungszusammensetzung wurde nach den einzelnen Zugaben, sowie zu bestimmten Zeitpunkten nach der letzten Zugabe untersucht. Für jede Probenahme wurden etwa 10 ml mit Hilfe einer Spritze entnommen und durch einen Spritzenfiltervorsatz (0,20 µm) filtriert. Die Proben wurden durch Zugabe von etwa 0,2 g 5M HNO_3 angesäuert und somit stabilisiert. Die exakten Verdünnungsfaktoren wurden dabei gravimetrisch erfasst. Anschließend erfolgte die Messung der Calcium- und Siliziumkonzentration der Proben mittels Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) unter Verwendung eines horiba Jobin Yvon, active M bei radialer Beobachtung.
Die letzte Probenahme erfolgte 4:05 h nach Titrationsende und die Lösung wurde anschließend filtriert (0,45 µm). Vor der Begutachtung des Rückstandes im Elektronenmikroskop wurde dieser bei 60°C getrocknet.

3. Ergebnisse und Diskussion
3.1. Fällungsexperiment

Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der Calcium- und Siliziumkonzentration in einem Kristallisationsexperiment zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Konzentrationen zu Beginn des Experiments entsprechen denen einer gesättigten Calciumhydroxidlösung mit einem geringem Gehalt an Silizium (Ca=22 mmol/l, Si=6 µmol/l).

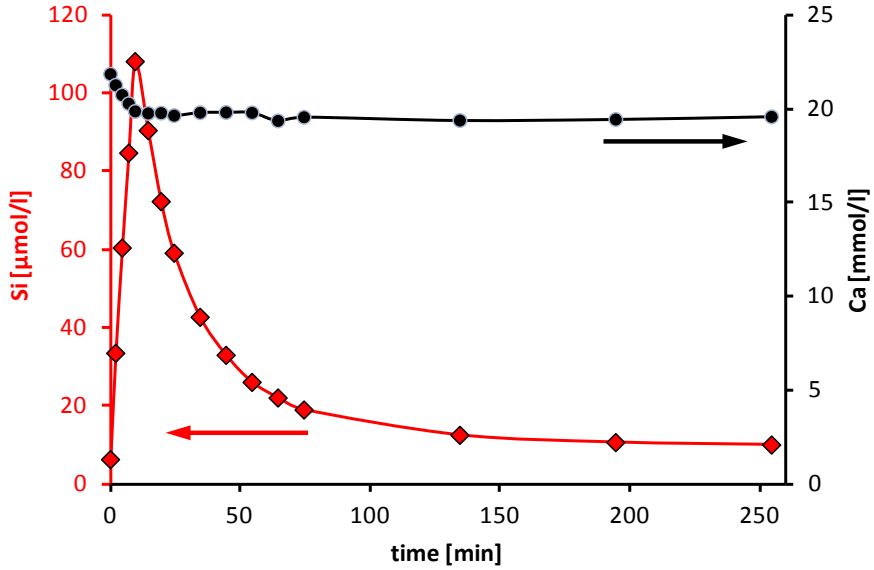


Abb. 2: Entwicklung der Calcium- und der Siliziumkonzentration in 0,7 l gesättigter Calciumhydroxidlösung mit 5 g Calciumkarbonat während und nach der Zugabe von 80 ml einer Lösung aus der Hydratation von C_3S in 4 Schritten von 20 ml

Die ursprünglichen Ionenkonzentrationen wurden durch die schrittweise Zugabe der Lösung mit der relativ hohen Siliziumkonzentration und der geringen Calciumkonzentration verändert. Infolgedessen wird ein Anstieg der Silizium-konzentration und ein Rückgang der Calciumkonzentration in den ersten 10 Minuten des Experiments beobachtet. Nach der letzten Zugabe liegt eine Siliziumkonzentration von 108 µmol/l und eine Calciumkonzentration von 19,7 mmol/l vor. Die Lösung ist zu allen Zeitpunkten untersättigt im Hinblick auf Calciumhydroxid und SiO_2, sowie übersättigt bezüglich C-S-H (Abbildung 3).
Abbildung 2 zeigt, dass nach der letzten Zugabe die Siliziumkonzentration kontinuierlich sinkt. Es kann angenommen werden, dass der Rückgang der Siliziumkonzentrationen nach der Beendigung der Titration auf Keimbildung und Wachstum von C-S-H zurückzuführen ist. Obwohl die Siliziumkonzentration deutlich zurückgeht, bleibt die Calcium-konzentration nahezu konstant. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass das Verhältnis von Calciumionen zu Siliziumionen in der Lösung mehr als 200 beträgt und somit deutlich höher ist als im ausfallenden Feststoff. Dementsprechend kann die Ausfällung einer Phase mit einem Calcium/Silizium-Verhältnis von 1,6 die Siliziumkonzentration nachhaltig beeinflussen, während die Calciumkonzentration kaum verändert wird. Aus diesem Grunde war eine Berechnung des Calcium/Silizium-Verhältnisses aus den experimentellen Daten nicht möglich. Der für die Auswertung des Experiments verwendete Wert (Ca/Si=1,6) wurde der Literatur entnommen (TAYLOR, BLANC ET AL.).

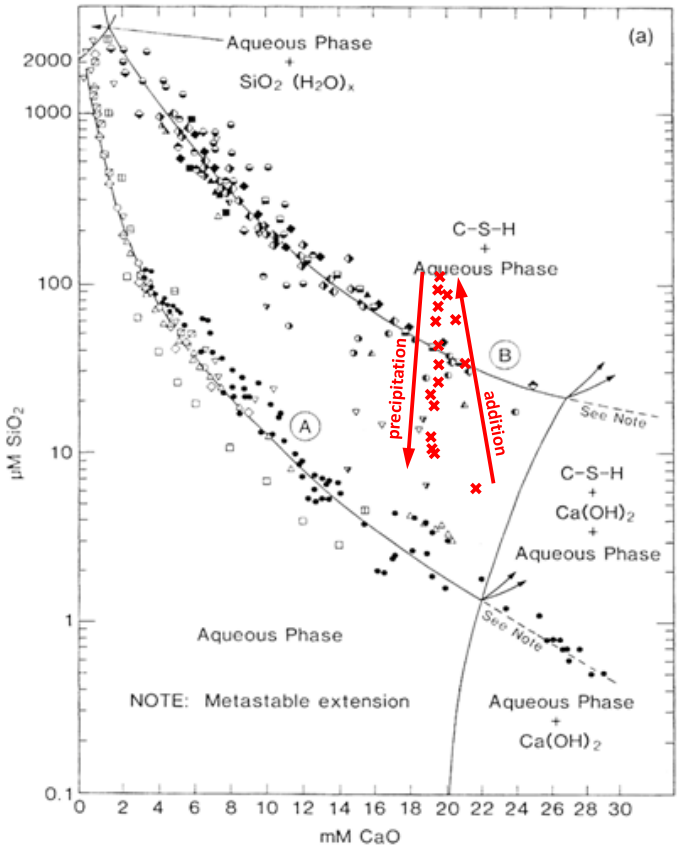


Abb. 3: Ausschnitt aus dem CaO-SiO_2-H_2O Phasendiagramm mit den Löslichkeiten von Calciumhydroxid, amorphem SiO_2 und C-S-H (Kurve A) sowie der Zusammen-setzung der Lösungen während und nach der Titration im Fällungsexperiment. Das Phasendiagramm wurde JENNINGS entnommen.

Die Wachstumsrate von C-S-H wurde aus der Verringerung der Siliziumkonzentration zwischen zwei aufeinander folgenden Messpunkten (Abbildung 2) berechnet, wobei das tatsächliche Volumen der Lösung zum Messzeitpunkt berücksichtigt wurde. Die Menge des gefällten Siliziums zwischen zwei Probenahmen wurde durch die Dauer des Zeitintervalls zwischen diesen Probenahmen geteilt. Diese Wachstumsraten sind in Abbildung 4 in der Einheit µmol/s für alle Messpunkte ab 5 Minuten nach der letzten Zugabe als Funktion der Übersättigung aufgetragen. Die Übersättigung β für C-S-H wurde nach der folgenden Gleichung unter Verwendung von Löslichkeitsdaten von Blanc et al. berechnet:

Gl. 1: $$\beta_{C\text{-}S\text{-}H} = IAP_{C\text{-}S\text{-}H} / K_{SP} = \{Ca^{2+}\}^{1.6} \cdot \{ H_3SiO_4^- \} \cdot \{OH^-\}^{2.2} / 2.4 \cdot 10^{-13}$$

Vorher wurde die Hydroxidionenkonzentration aus der elektrochemischen Neutralitätsbedingung abgeschätzt. Alle Konzentrationen wurden mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie in Aktivitäten umgerechnet. Dabei wurde auch die Komplexierung von Calciumionen durch Hydroxidionen und das Auftreten verschiedener Dissoziationsstufen der Orthokieselsäure berücksichtigt.

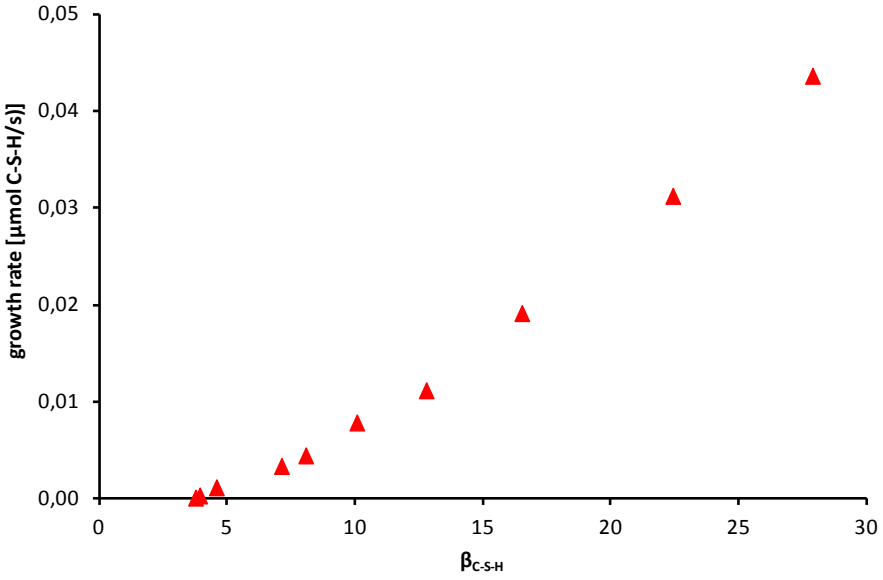


Abb. 4: Wachstumsrate von C-S-H berechnet aus den Daten in Abbildung 2 als Funktion der Übersättigung

Abbildung 4 zeigt, dass die Wachstumsrate in µmol/s im untersuchten Bereich fast linear von der Übersättigung der Lösung abhängt. Bei Übersättigungen kleiner als 5 wird nahezu kein Wachstum mehr beobachtet. Eine solche minimale Übersättigung als Voraussetzung für Kristallwachstum wurde auch bei anderen Mineralen beobachtet. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass eine bestimmte Übersättigung für die Keimbildung auf glatten Kristalloberflächen erforderlich ist. Alternativ kann dieser Effekt auch von einem geringen Fehler im verwendeten Löslichkeitsprodukt verursacht werden. Die Wachstumsrate für eine Übersättigung, wie sie typischerweise bei der frühen Hydratation von C_3S auftritt (Kurve B in Abbildung 3), liegt bei etwa 0,02-0,03 µmol C-S-H/s. Allerdings muss dieser Wert auf die Oberfläche von C-S-H bezogen werden.
Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde untersucht, ob die spezifische Oberfläche von C-S-H mit der Oberfläche des Calciumkarbonatsubstrats identisch ist. In diesem

Fall würde C-S-H als glatte Schicht auf den Calciumkarbonatpartikeln aufwachsen und die Grenzflächen-Wachstumsrate in µmol/(m²·s) könnte direkt aus den Daten in Abbildung 4 und der Calciumkarbonatoberfläche berechnet werden. Ein FEI NOVA NanoSEM 230 FEG wurde für die Abbildung der Calciumkarbonatpartikel nach dem Fällungsexperiment verwendet. Ein Auftrag leitfähiger Schichten aus Metall oder Kohlenstoff war nicht erforderlich, da die Probe bei geringer Beschleunigungsspannung und minimalem Probenstrom untersucht wurde.
Die Oberfläche des Calcits war vor dem Fällungsexperiment relativ glatt und zeigte nahezu keine Defekte. Aus diesem Grund wurde auf eine Darstellung verzichtet. Nach dem Wachstumsexperiment ist die Oberfläche mit Kristalliten bedeckt, die Abmessungen zwischen 5 und 40 nm aufweisen (Abbildungen 5 und 6). Die meisten C-S-H Partikel wachsen isoliert voneinander auf der Oberfläche des Substrats auf und zeigen relativ wenige Partikelkontakte. Es war leider nicht möglich, die genaue Form der Kristallite zu beschreiben, da die Austrocknung im Vakuum zu Formänderungen der C-S-H Partikel führen kann. Die Belegungsdichte der C-S-H Partikel auf dem Calcitsubstrat ist sehr unterschiedlich und liegt zwischen 300 und 900 μm^{-2}. In den Abbildungen zeigt sich auch, dass die Calcitoberfläche zwischen den C-S-H Partikeln unbedeckt ist und die Neubildungen an bestimmten isolierten Stellen aufwachsen. Demzufolge bildet C-S-H keine glatte Hülle auf der Substratoberfläche aus, so dass diese nicht zur Berechnung der Grenzflächen-Wachstumsrate verwendet werden kann. Somit ist die Oberfläche der C-S-H Partikel für die Ermittlung der Grenzflächen-Wachstumsrate maßgebend.
Aus der Anzahl der Partikel und der gebildeten Menge wurde die Oberfläche von C-S-H abgeschätzt. Damit lässt sich eine Grenzflächen-Wachstumsrate von etwa 7-20 nmol/(m²·s) für eine Calciumkonzentration von 20 mmol/l und Übersättigungen IAP/K_{SP} zwischen 15 und 25 (Kurve B in Abbildung 3) ermitteln. Der exakte Wert der Grenzflächen-Wachstumsrate ist dabei abhängig von der berechneten C-S-H Oberfläche und demzufolge mit Unsicherheiten belastet. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Grenzflächen-Wachstumsrate für definierte Lösungszusammensetzungen konstant ist.

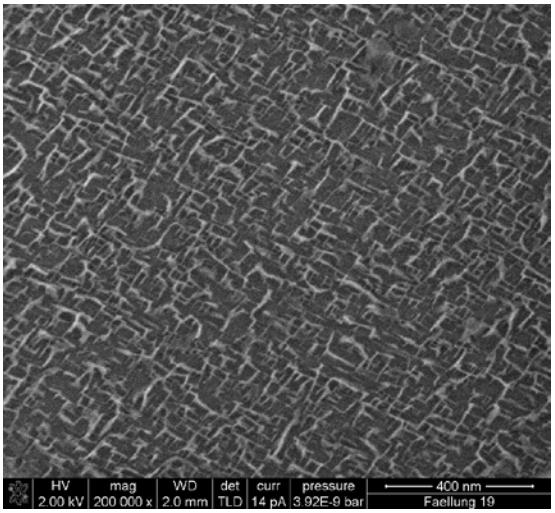


Abb. 5: Calcitoberfläche bedeckt mit isolierten C-S-H Partikeln nach dem Fällungsexperiment

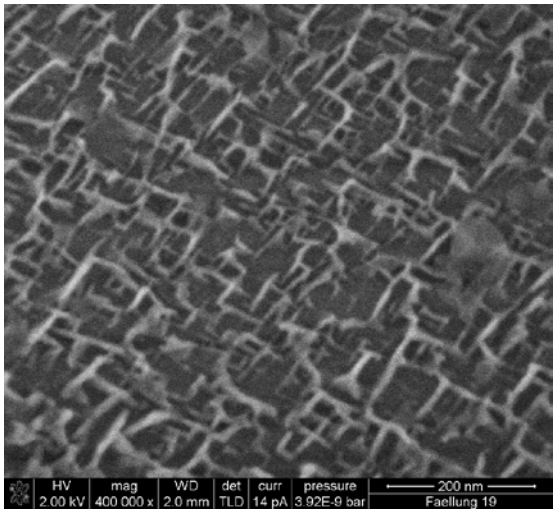


Abb. 6: Detail aus Abbildung 5

Zwei Parameter können für die Beschleunigung der C_3S-Reaktion in der Accelerationsperiode verantwortlich sein. Bei diesen beiden Parametern handelt es sich um die Übersättigung und die Oberfläche.
Eine Zunahme der Übersättigung kann die Grenzflächen-Wachstumsrate nachhaltig verändern. Abbildung 4 zeigt deutlich, dass die Wachstumsrate von C-S-H in µmol/s nahezu linear von der Übersättigung in der Lösung abhängt. Ein ähnlicher Trend liegt für die Grenzflächen-Wachstumsrate in nmol/(m²·s) vor, wobei die Oberfläche von C-S-H zu berücksichtigen ist. Eine Zunahme der Übersättigung kann die Grenzflächen-Wachstumsrate und somit die absolute Reaktionsrate bei der Hydratation von C_3S deutlich beeinflussen.

3.2. Verlauf der Ionenkonzentrationen während der Hydratation

Um die Ergebnisse des Fällungsversuches auf die Hydratation übertragen zu können, ist die Kenntnis der tatsächlichen Übersättigungen bei der Hydratation von C_3S erforderlich. Dazu wurden die Calcium- und Siliziumkonzentration bei der Hydratation von C_3S in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung bei einem Wasser/Bindemittel-Wert von 10 untersucht, wobei das C_3S ohne Fremdoxide aus Abbildung 1 verwendet wurde. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen ist in Abbildung 7 dargestellt. Offensichtlich bleibt die Calciumkonzentration relativ konstant in den ersten beiden Stunden bei etwa 22 mmol/l. Danach tritt eine Zunahme auf etwa 31 mmol/l nach 7 Stunden ein. Die Siliziumkonzentration steigt von 2 µmol/l in der Ausgangslösung auf 43 µmol/l nach 1 Stunde. Im weiteren Verlauf fällt die Siliziumkonzentration bei steigender Calciumkonzentration auf 23 µmol/l nach 7 Stunden.

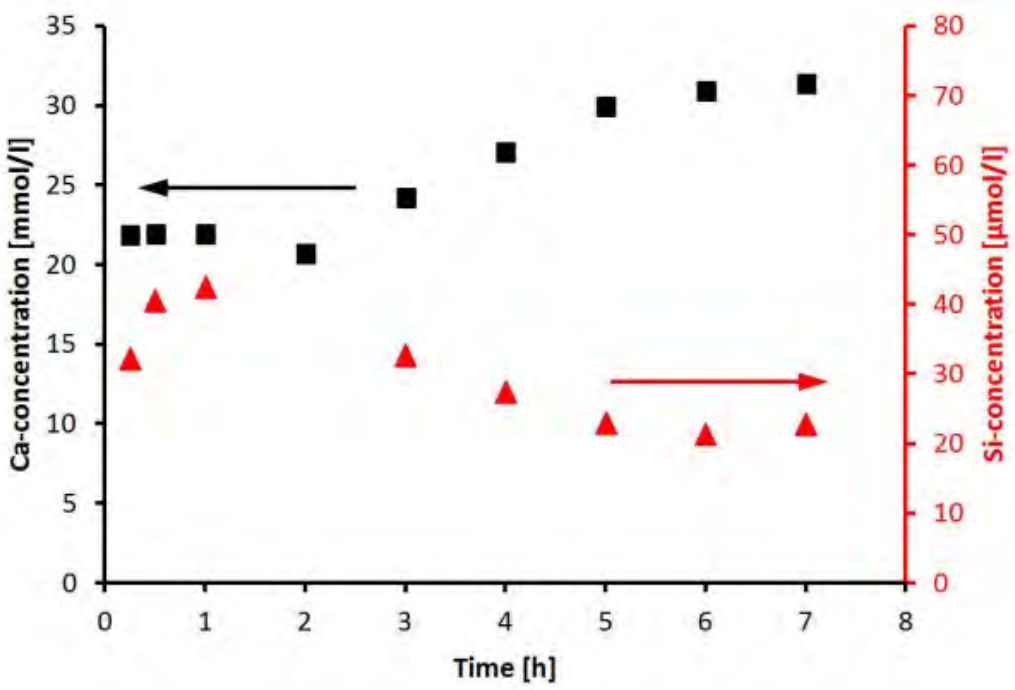


Abb. 7: Zeitliche Veränderung der Calcium- und Siliziumkonzentration bei der Hydratation on C_3S bei w/b=10 in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung

Mit Hilfe dieser Daten und Gleichung 1 kann der zeitliche Verlauf der Übersättigung für C-S-H berechnet werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 8

dargestellt. Bei der Auswertung zeigt sich, dass die Übersättigung IAP/K_{SP} von etwa 15 nach 15 Minuten auf einen Wert von etwa 25 nach 7 Stunden ansteigt. Demzufolge kann die Grenzflächen-Wachstumsrate durch eine Veränderung der Lösungszusammensetzung während der Hydratation modifiziert werden. Allerdings ist die Änderung der Grenzflächen-Wachstumsrate infolge der Zunahme der Übersättigung relativ gering und kann die starke Zunahme der Reaktionsrate zu Beginn der Haupthydratationsperiode (Acceleration) nicht erklären.

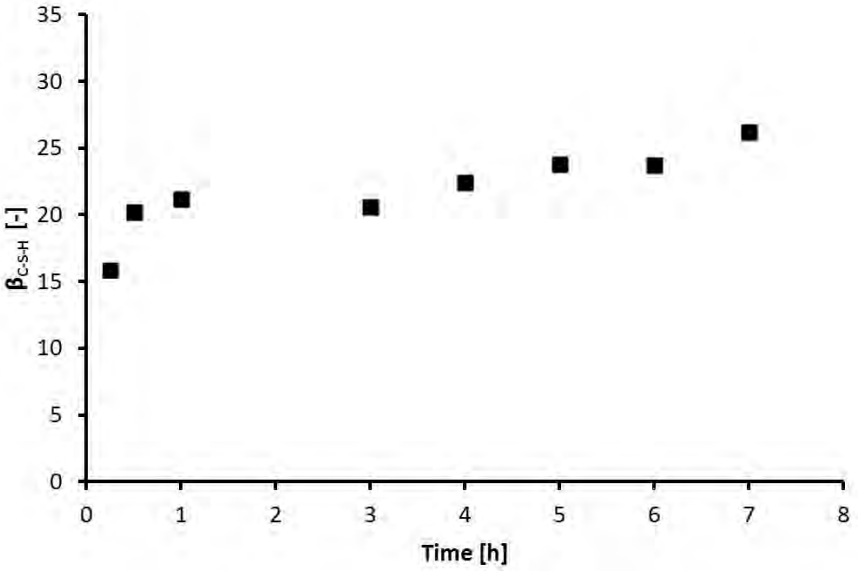


Abb. 8: Übersättigung hinsichtlich C-S-H während der Hydratation berechnet aus den Daten in Abbildung 7

Neben der Übersättigung kann auch die Oberfläche von C-S-H die Reaktionsrate ändern, da sich die Reaktionsrate aus dem Produkt von Grenzflächen-Wachstumsrate und Oberfläche ergibt. Entsprechende Daten für die Entwicklung der C-S-H Oberfläche sind in Abbildung 9 dargestellt. Die spezifische Oberfläche der Probe, welche von ZAJAC ET AL. untersucht wurde, nahm während der Accelerationsperiode etwa um den Faktor 10 zu. Eine derartige Veränderung der Oberfläche von C-S-H kann die Reaktionsrate auch bei konstanter Grenzflächen-Wachstumsrate nachhaltig erhöhen.
Es kann abgeleitet werden, dass beide Parameter (Oberfläche von C-S-H und Übersättigung) zur Beschleunigung der Reaktionsrate nach der Induktionsperiode beitragen.
Um den Einfluss der beiden Faktoren abschätzen zu können, wurden Modellrechnungen durchgeführt.

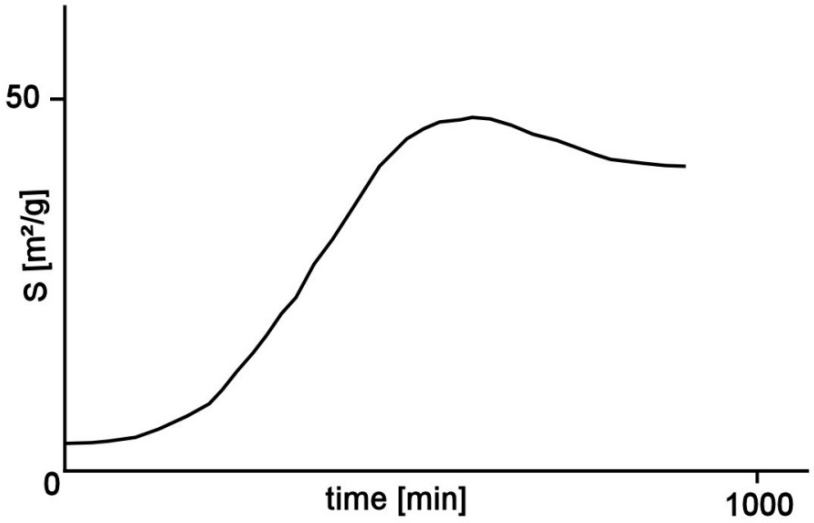


Abb. 9: Zeitliche Entwicklung der Oberfläche während der Hydratation von C_3S bei w/b=0,375 und 25°C bestimmt mittels NMR. Die schematische Darstellung basiert auf Daten von ZAJAC ET AL.

3.3. Modellierung der Hydratation

Abbildung 10 zeigt das Ergebnis einer einfachen Simulationsrechnung. Es wurde angenommen, dass sich C-S-H Phasen auf einer C_3S-Oberfläche bilden. Dabei wurde eine Keimbildungsrate von 150 Partikeln/(m²·h), die hier bestimmte Grenzflächen-Wachstumsrate von 16 nmol/(s·m²) und eine ellipsoidförmige Gestalt der C-S-H Partikel (Länge=10·Radius) verwendet. Aus der umgesetzten Menge kann die Wärmeentwicklung berechnet werden, da die Hydratationswärme von C_3S (-124 kJ/mol) bekannt ist.
Der Vergleich der beiden Kurven in Abbildung 10 zeigt, dass Induktionsperiode und Beginn der Haupthydratationsperiode (Accelerationsphase) bei Verwendung der genannten Parameter gut beschrieben werden können. Offensichtlich ist das Wachstum von C-S-H der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in den ersten Stunden der C_3S-Hydratation. Es ist bekannt, dass die Bildung von C-S-H zu einer Bedeckung der C_3S-Oberfläche führt, was eine Hemmung der Reaktion bewirkt. Die Bedeckung der C_3S-Oberfläche mit einer dichten Schicht aus C-S-H führt zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Teil der Haupthydratationsphase, so dass die Wachstumsgeschwindigkeit von C-S-H nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wie dies ebenfalls in Abbildung 10 (gestrichelte Linie) deutlich wird.
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Wachstum von C-S-H ein autokatalytischer Prozess ist, der durch die starke Zunahme der Oberfläche am Ende der Induktionsperiode beschleunigt wird. Die Ergebnisse bestätigen damit entsprechende Vermutungen aus anderen Publikationen (GARRAULT & NONAT).

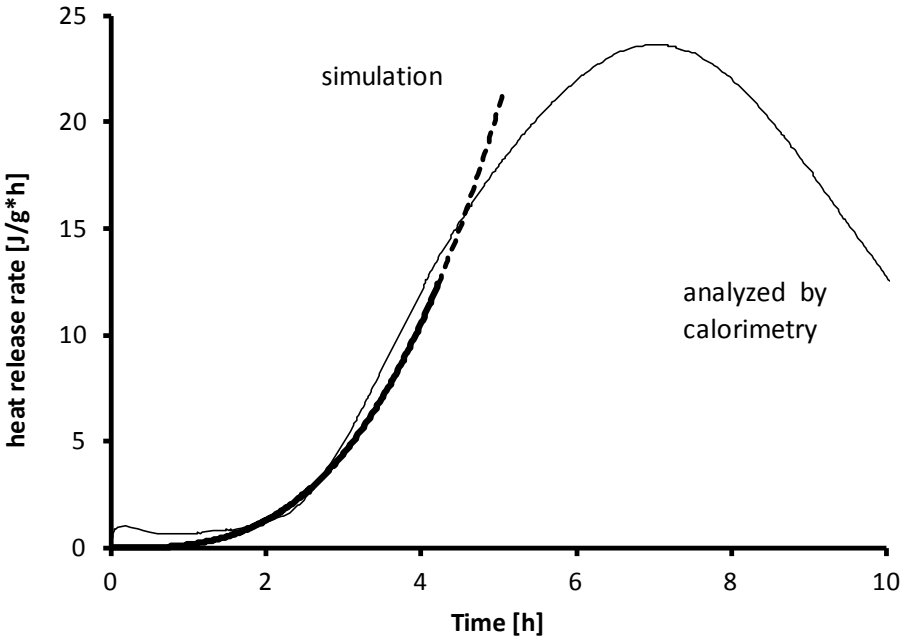


Abb. 10: Vergleich der gemessenen DCA Kurve aus Abbildung 1 mit einer Simulationsrechnung

4. Zusammenfassung

Die Wachstumsrate von C-S-H wurde bestimmt, indem die Abnahme der Siliziumkonzentration über die Zeit in einer übersättigten Lösung verfolgt wurde.
Es wurde festgestellt, dass die Wachstumsrate von der Übersättigung und der verfügbaren C-S-H Oberfläche beeinflusst wird. Die Oberfläche der Hydratphasen wurde abgeschätzt und für die Bestimmung der Grenzflächen-Wachstums-geschwindigkeit verwendet. Diese liegt für Übersättigungen zwischen 15 und 25 bei Werten zwischen 7 und 20 nmol/(s·m²).
Weiterhin wurde experimentell belegt, dass die Ionenkonzentrationen in den ersten Stunden der C_3S-Hydratation in einem Bereich liegen, der Übersättigungen zwischen 15 und 25 entspricht.
Eine Simulationsrechnung unter Annahme einer bestimmten Morphologie und einer definierten Keimbildungsrate hat gezeigt, dass Keimbildung und –wachstum die Kinetik der Hydratationsreaktion kontrollieren.

Literatur

- J. Stark, B. Wicht: Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff, Basel, Birkhäuser, 2000.
- F. W. Locher: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Düsseldorf, Verlag Bau und Technik, 2000.
- H.F.W. Taylor: Cement chemistry, Thomas-Telford, London, 1997.
- L. Nicoleau, A. Nonat, D. Perrey: The di- and tricalcium silicate dissolutions, Cem Concr Res 47 (5) (2013) 14-30.
- J. Bisschop, A. Kurlov: A flow-through method for measuring the dissolution rate of alite and Portland cement clinker, Cem Concr Res (51) (2013) 47-56.
- F. Bellmann, T. Sowoidnich, B. Möser: Formation of an intermediate phase and influence of crystallographic defects on dissolution of C_3S, in: Proceedings of the XIII. International congress on the chemistry of cement, 3.-8.7.2011, Madrid (Spain), p. 320.
- P. Blanc, X. Bourbon, A. Lassin, E.C. Gaucher: Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases, Cem Concr Res (40) (2010) 851-866.
- S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat: Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation, Journal of crystal growth 200 (3-4) (1999) 565-574.
- H.M. Jennings: Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate, J Am Ceram Soc 69 (8) (1986) 614-618.
- M. Zajac, S. Garrault, J.-P. Korb, A. Nonat: Effect of temperature on the development of C-S-H during early hydration of C_3S in: Proceedings of the XII. International congress on the chemistry of cement, 8.-13.7.2007, Montreal (Canada), p. 106.
- S. Garrault, A. Nonat: Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulation, Langmuir (17) (2001) 8131-8138.

Ansprechpartner:

PD Dr.-Ing. Frank Bellmann frank.bellmann@uni-weimar.de
Dipl.-Ing. Thomas Sowoidnich
Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Nonat A.

Thermodynamic Modelling of C-S-H Composition in Neat and Blended Cement Pastes

1. Indroduction

Thermodynamic modelling of the hydration of cementitious materials is becoming more and more a useful tool for long term durability predictions and for the hydration of new cement blends [1]. To be relevant, these predictions should be established on the basis of a reliable thermodynamic model able to describe the composition of C-S-H in hydrated cement paste which is known to vary with the composition of the blend and especially the uptake of alumina. Indeed, C-S-H composition, generally expressed in terms of CaO/SiO2 and H2O/SiO2 stoichiometric ratios (respectively noted C/S and H/S), changes with the composition of the solution with which it is equilibrated [2-9]. In addition, C-S-H is able to incorporate aluminium if this element is present in solution, to produce what is generally named as C-A-S-H [10-20]. These variations in composition are accompanied by an evolution of the structure of C-S-H, especially in the silicate connectivity characterized by the chain length [20-23].
As far as modelling is concerned, two different approaches are able to describe with a good agreement with the experimental data the solubility and the variation of composition and the structure of C-S-H as well [24]. The first approach considers solid solutions between three end-members: a tobermorite-like one (infinite silicate chain length), a dimeric one and a pentameric tobermorite-like one, with full interlayer Ca^{2+} occupancy [25]. A drawback is that it is necessary to create a new end-member when another element is introduced such as Al or alkalis. The second approach also consider the solubility of three different phases as suggested earlier [8] and is based on the layered structure of C-S-H. It allows the consideration of surface reactions describing the variation of the Si content by the bridging of dimeric silicates. This leads to pentameric and octameric species, in agreement with ^{29}Si NMR. The variation of the calcium content is described as surface complexation with silanol groups. In addition, the deprotonation of the silanols with the increase of pH can be described as well [26]. Together with the interaction with calcium, this is the origin of the surface charge of C-S-H. This approach also makes it possible to model the incorporation of Al with the same kind of surface reactions as used for the silicate bridging. The interactions with other cations and anions can be described by surface complexation, or simply by surface charge balance. This modelling way gives a very good agreement with experimental data related to synthetic C-S-H equilibrated in diluted suspensions [26].
In this paper, after a description of the last model, it is confronted to experimental data published in literature related to neat and blended cement pastes.

2. Thermodynamic modelling of C-S-H and C-A-S-H

2.1. the model

A detailed description of the model can be found in [26] with all the justifications. It was shown in [26] that it is possible to describe the solubility curves of C-S-H with three solubility equilibria and their difference in stoichiometry,

α- C-S-H : $Ca/Si \approx 0.82$ $\log K_1 \approx 11.2$ $0.75 < Ca/Si_{eff} < 1$

β- C-S-H : Ca/Si ≈0.98 log K_2≈14.2 1<Ca/Si_{eff}<1.5
γ- C-S-H : Ca/Si >1 log K_3>14 1.5<Ca/Si_{eff}

But this is not enough to account for the variation of stoichiometry of each phase with the composition of the solution. It is necessary to take into account the ionisation of the surface and the calcium binding according to

≡SiOH = ≡SiO^-+ H^+ K_{SiO-} equ. 1
≡SiOH + Ca^{2+} = ≡$SiOCa^+$ K_{SiOCa+} equ. 2
≡SiOH + Ca^{2+} + OH^- = ≡SiOCaOH + H^+ $K_{SiOCaOH}$ equ. 3

and the polymerisation of silicate according to

≡SiOH + 0.5H_4SiO_4 = ≡$SiOSi_{0.5}OH$ + H_2O K_{SiOSi} equ. 4

where ≡SiOH are the silanol sites on the surface of C-S-H.

The first step consists in writing the solubility equilibrium for each C-S-H phase by taking care to fulfil the structural constraints imposed by the “dreierketten” structure of silicate chains of C-S-H.
The elementary block of α-C-S-H has been defined as a pentamer with Ca/Si equal to 0.8 - $Ca_4H_4Si_5O_{16}$ - and β-C-S-H we have used a dimer with Ca/Si equal to 1.0 - $Ca_2H_2Si_2O_7$. As we cannot apply a numerical method to determine stoichiometry and K_s of γ-C-S-H, we have built a hypothetical equilibrium according to the (3n-1) rule. We consider two dimers with two protons substituted by $CaOH^+$ - $Ca_6(OH)_2(HSi_2O_7)_2$ - to get C/S= 1.5 (Fig. 2).

For α-, β-, and γ-C-S-H the solubility equilibria read, respectively:

$Ca_4H_4Si_5O_{16}$ + 8H^+ + 4H_2O = 4 Ca^{2+} + 5 H_4SiO_4 equ. 5

$$K_\alpha = \frac{(Ca^{2+})^4 (H_4SiO_4)^5}{(H^+)^8}$$ with $K_\alpha \approx K_1^{5,}$ i.e. Log $K_\alpha \approx 55$

$Ca_2H_2Si_2O_7$ + 4H^+ + H_2O = 2 Ca^{2+} + 2 H_4SiO_4 equ. 6

$$K_\beta = \frac{(Ca^{2+})^2 (H_4SiO_4)^2}{(H^+)^4}$$ with $K_\beta \approx K_2^{2,}$ i.e. Log $K_\beta \approx 28.4$

$Ca_6(OH)_2(HSi_2O_7)_2$ + 12H^+ = 6 Ca^{2+} + 4 H_4SiO_4 equ. 7

$$K_\gamma = \frac{(Ca^{2+})^6 (H_4SiO_4)^4}{(H^+)^{12}}$$ with $K_\gamma > K_2^6$ i.e. Log $K_\gamma > 90$

Concerning the surface reactions, the equilibrium constant for the surface reaction ≡X + A = ≡XA, can be written as $K_X = \frac{a_{\equiv XA}}{a_{\equiv X}(A)}$ where $a_{\equiv X}$ is the activity of surface species ≡X, which is taken here as its mole fraction, and (A) is the activity of the solution species A.
In case of a charged site and a charged species, the electrostatic work to move the charged species away from the surface has to be taken into account in the free energy. According to the Dzombak and Morel model, the equilibrium constant becomes

$$K_X = \frac{a_{\equiv XA}}{a_{\equiv X}(A)} e^{\frac{\Delta z F \psi_0}{RT}}$$

With ψ_0 the surface potential, F is the Faraday constant and Δz is the net change in surface charge due to the formation of the surface species. [27]

For the silanol ionisation, we took pK_{SiO^-}=9.8, value which reproduces well the C-S-H titration curves in the primitive model [28, 29]. Concerning the surface complexation of calcium, its value has been estimated from the C-S-H iso electric point. This occurs for a calcium concentration $[Ca^{2+}]\approx 2mmol.L^{-1}$ [30], or $a_{ca}^{IEP} \approx 1.4.10^{-3}$. At this point (IEP), the ζ- potential and the surface potential ψ_0 are null , as the number of negative charges is equal to the number of positive charges, i.e.

$x(SiO^-_{surface})=x(SiOCa^+_{surface})$

where $x(SiO^-_{surface})$ and $x(SiOCa^+_{surface})$ are the molar fractions of the surface sites $\equiv SiO^-$ and $\equiv SiOCa^+$, respectively. At this concentration, a_{CaOH+} is considered negligible. Consequently, a relationship between the deprotonation constant K_{SiO^-} and complexation constant K_{SiOCa+} can be set as:

$$\frac{K_{SiOCa}}{K_{SiO-}} = \frac{a_{SiOCa^+(surface)}\, a_{H^+}}{a_{Ca}^{IEP}\, a_{SiOH(surface)}} \frac{a_{SiOH(surface)}}{a_{SiO^-(surface)}\, a_{H^+}} = \frac{1}{a_{Ca}^{IEP}}$$

Linearization gives $Log\, K_{SiOCa+} = Log K_{SiO^-} - Log\, a_{ca}^{IEP}$, i.e. , $Log\, K_{SiOCa} = -9.8+2.8= -7$

There is no simple mean to estimate a priori the values of $K_{SiOCaOH}$ and K_{SiOSi}. They have been determined by adjustment of the calculated values to the experimental ones as explained below.

C-S-H reactive surfaces

A critical point in case of surface reaction is the determination of the number of reactive sites (here ≡SiOH). It is especially true in case of C-S-H that develops a huge surface area. Many experimental studies converge to the evidence that C-S-H has a layered structure with a characteristic length of about 5nm [31-33]. According to a tobermorite like structure, this corresponds to 2 crystalline unit cells in the c direction, i.e. 4 layers. In terms of surfaces, it corresponds to two external surfaces and six interlayer surfaces (Fig. 1).

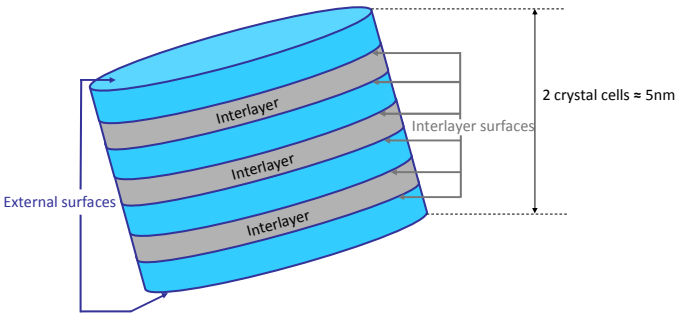
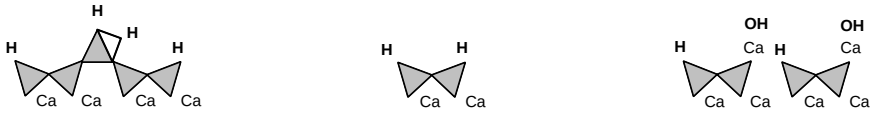


Fig. 1. Schematic drawing of stacking layers for one 5 nm thick C-S-H particle

α-C-S-H ($Ca_4H_4Si_5O_{16}$) has 4 titratable silanols per mole, whereas β -C-S-H ($Ca_2H_2Si_2O_7$) and γ-C-S-H ($Ca_6(OH)_2(HSi_2O_7)_2$) have only 2 (Fig. 1). When assigning silanol sites to external and internal surfaces one has, per mole of C-S-H , $1_{external\ site}/3_{interlayer\ sites}$ for α-C-S-H, and $0.5_{\ external\ site}/1.5_{interlayer\ sites}$ for β-C-S-H and γ-C-S-H.



α-C-S-H β-C-S-H γ-C-S-H

Fig. 1 : Schematic drawing of the elementary formula of α-, β- and γ-C-S-H, used to define solubility equilibria

All the surface reactions written above apply to both external and internal sites, except $\equiv SiOH = \equiv SiO^- + H^+$ K_{SiO-} equ. 1 and $\equiv SiOH + Ca^{2+} = \equiv SiOCa^+$ K_{SiOCa+} equ. 2, which create surface charges. Indeed, the interlayer must always be charge balanced so that, for interlayer silanols, these two equations have been gathered in a single one, creating a neutral species :

$2 \equiv SiOH + Ca^{2+} = (\equiv SiO)_2Ca + 2H^+$ equ. 8

$$K_{CaIL} = \frac{a_{\equiv SiOCaOSi\equiv}(H^+)^2}{(a_{\equiv SiOH})^2(Ca^+)}$$

The surface charge compensation is ensured by conterions in the double layer. The double layer content is not calculated explicitly to avoid convergence problem. The distribution of the conterions onto the surface is calculated in the same ratio they are in solution pondered by the charge. For example, if the equilibrium solution contains 100 mM of Na^+ and 2 mM of Ca^{2+}, the number of Na+ and Ca 2+ onto the surface will be x*100/(100+2*2) and x *2/2(100+2*2) respectively were x is the number of negative charges on the surface.

Water content

Although it is not a critical point for solubility and C/S issues in diluted suspensions, the water content must be properly taken into account in the modelling of concentrated systems since the water is consumed during the hydration process and the remaining amount determines the concentration of soluble species such alkalis. According to [24] the number of water molecules per pairing silica is almost constant and equal to 1.6-2 which makes us consider the following formulas : $Ca_4H_4Si_5O_{16}$:6 H_2O, Ca_2 $H_2Si_2O_7$:3 H_2O, $Ca_6(OH)_2(HSi_2O_7)_2$:6 H_2O for α-, β- and γ-C-S-H ,respectively.

Al uptake

The uptake of aluminium is obtained first by the bridging of silicate dimers in competition with silicates (equ. 4), according to :

$\equiv SiOH + 0.5Al(OH)_4^- = \equiv SiOAl_{0.5}OH^{0.5-} + H_2O$ equ.9
which creates a negative charge at the external surfaces

$\equiv SiOH + 0.5Al(OH)_4^- + 0.25Ca^{2+} = \equiv SiOAl_{0.5}OHCa_{0.25} + H_2O$ equ. 10
which creates no net charge at both internal and external surfaces

- end at the internal surfaces, to account for the existence of penta and hexacoordinate aluminium species in a constant ratio of ≈ 20% (the remaining 80% being tetracoordinate species) [16]
$3 \equiv SiOSi_{0.5}OH + Al(OH)_3 = (\equiv SiOSi0.5O)_3Al + 3H_2O$ equ. 11

2.2. Simulations

Simulations have been performed with the PHREEQC code [27]. The assumption is made that the reactivity of all the silanol sites is the same, However the coding of the reactions involving the different silanol sites deserves special attention, in particular in the case of bridging silicate tetrahedra,.the addition of a new silicate on a bridging tetrahedron according to equ. 4 is forbidden. See [26] for more details.
The activity of the solution species has been calculated in the Debye-Hückel approximation.

Table 1: Equilibrium constants used in the C-S-H modelling (from [26].

	α-CSH	β-CSH	γ-CSH
$logK_{solubility}$	53.5	29.6	104.9
$logK_{SiO^-}$	-9.8	-9.8	-9.8
$logK_{SiOCa^+}$	-7	-7	-7
$logK_{SiOCaOH}$	-9	-9	-9
$logK_{SiOSi}$	2.2	2.9	2.9
$logK_{SiOCaOSi}$	-11.4	-11.4	-11.4

The equilibrium constants associated to equ. 1, 2, 5 and 6 have been refined and the constants associated to equ. 3, 4 and 7 have been determined by comparing calculated values with the experimental data obtained on synthetic C-S-H (see[26]). The experimental and calculated properties are the solubility, the pH, the C/S, the length of the silicate chains and the surface potential. The values of the refined constants are given in Table 1 and Fig.3 illustrates the very good agreement between calculated and experimental data.

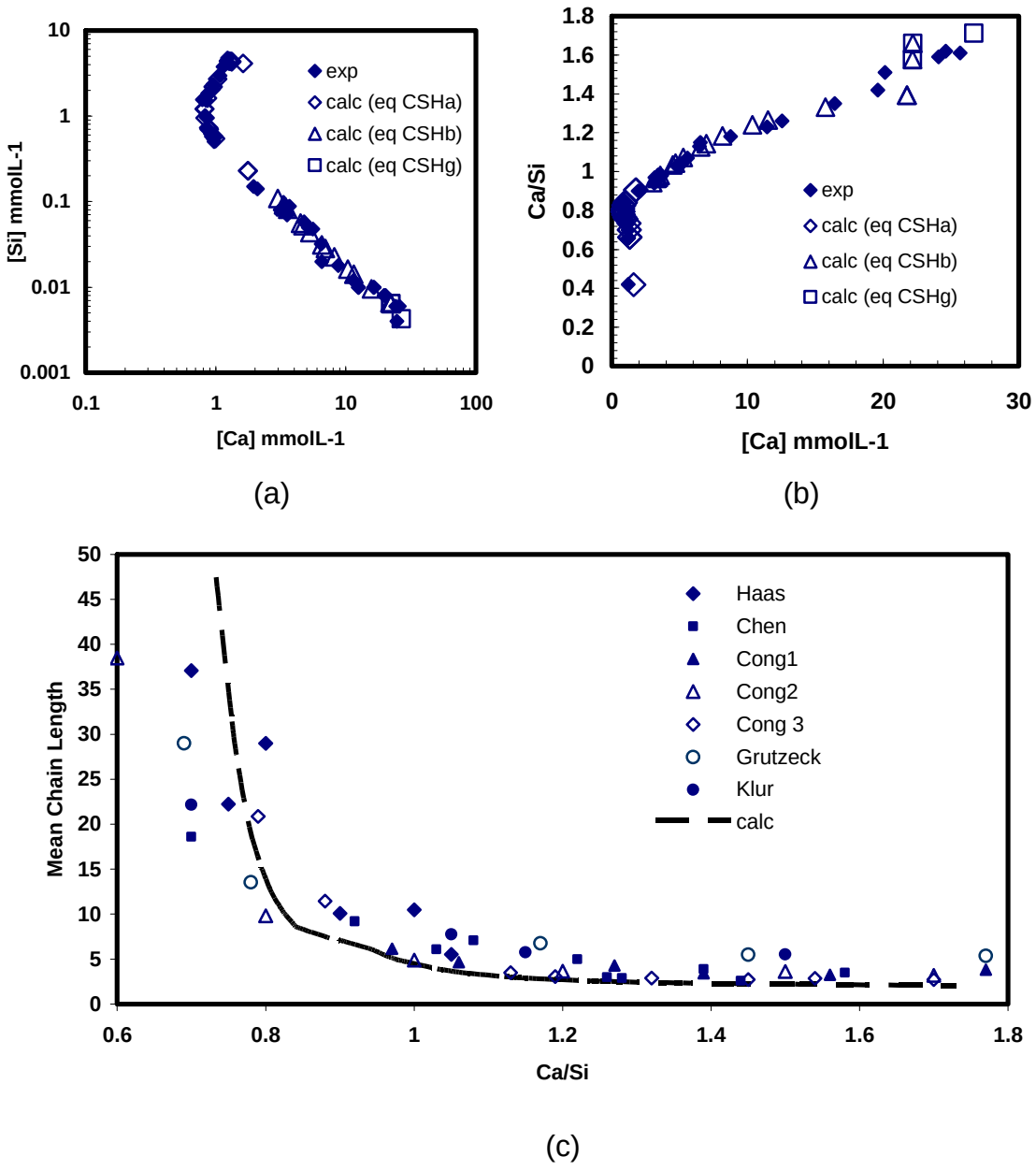


Fig. 3: Comparison of the experimental data and the calculated values in case of solubility (a), C/S (b) and silicate mean chain lengtht (c). The calculated values have been obtained with the same initial mixture than the experiments**.** From [26].

3. Simulation of the C-S-H composition in cement pastes

The experimental data used here to compare with the calculations have been taken in literature. The first one concerns the hydration of a Portland cement paste and includes the composition of the pore solution published by Lothenbach and Winnefeld [34]. The second is related to blended cements with an increasing amount of metakaolin that leads to a high degree of Al incorporation published by Dai, Tran and Skibsted [35]

3.1. C-S-H in hydrated OPC

In their pioneering work, Lothenbach and Winnefeld measured and calculated the evolution of the pore solution and the composition of an OPC paste during about ten month. Here only the last point which is supposed to be the closest from equilibrium has been calculated. The first calculation has been made in the hypothesis that the system is in equilibrium with the hydrates. The results are given in Table 2. In theses conditions the calculation gives a C/S of C-S-H equal to 1.38 that corresponds to the value at the invariant point where C-S-H is in equilibrium with portlandite. In consequence the amount of portlandite is overestimated.

Table 2: Comparison of the simulated values and experimental values corresponding to a Portland cement paste hydrated during about one year (w/c =0.5). Experimental data are from [34].

		experiment	calculated	
			without supersaturation	with supersaturation
pore solution	K	640	701	812
	Na	65	58	66
	Ca	1.5	0.43	1.26
	Al	0.11	0.06	0.01
	Si	0.21	0.42	0.10
	SO_4	16	7	3
	OH	590	662	783
	pH	13.7	13.6	13.7
water		17g/100gsolid	16g/100gsolid	17g/100gsolid
portlandite		20g/100gsolid	25.4g/100gsolid	19.5g/100gsolid
C-S-H	Ca/Si		1.38	1.71
	Al/Si		0.005	0.034
	Na/Si		0.002	0.001
	K/Si		0.028	0.017
	H/S		1.45	1.76

As a matter of fact, during hydration the solution is supersaturated with respect to portlandite. The calculation of the saturation index SI= log IAP-log Ks, where IAP is the product of the activities of ions in solution ,(here $IAP = (Ca^{2+})(OH^-)^2$) gives +0.5. The calculation of the phase assemblage has been then made imposing this saturation index and gives C/S=1.71, which is in a good agreement with what it is generally observed in average. According to this model, the C/S of C-S-H is strongly dependent on the (local) degree of supersaturation with respect to portlandite. Fig. 4 shows for example the evolution of the C/S ratio of C-S-H with the saturation index of portlandite.

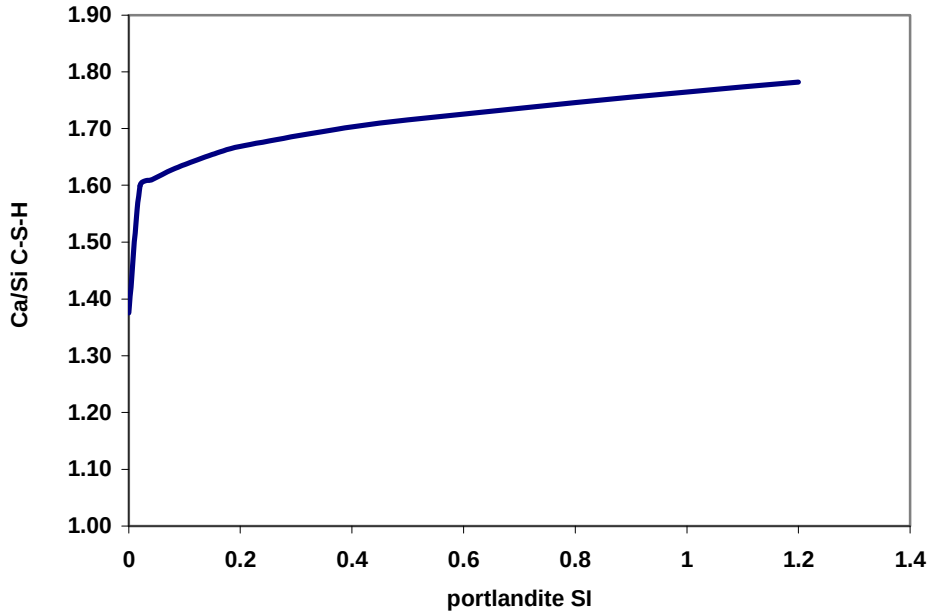


Fig. 4: Evolution of the calculated Ca/Si of C-S-H during the simulation according to the saturation index of portlandite. Calculations have been made with the same OPC paste than in [34].

3.2. C-S-H in OPC-metakaolin blends

The same seven samples than in [35] have been simulated using the model described above. The first one is a neat white Portland cement paste, and the others are made with an increasing proportion of metakaolin, from 5% to 30%. In the simulation, the stable phase assemblages have been calculated assuming a complete hydration. During the simulation the saturation index of portlandite has been fixed to 0.5 as in the previous case. In the same manner than in the experiments, strätlingite appears in the phase assemblages for a degree of substitution higher than 15% in the same time than portlandite disappears. The results of the calculations have been compared to the experiments with the longer curing time i.e. 365 days. The calculated properties of C-(A)-S-H have given in Table 3 and compared to those determined experimentally.

The simulations gives the same trend than the experiments : an increase of the Al/Si ratio in C-S-H with a lengthening of the silicate chains. The calculated Al/Si ratios are in a relatively good agreement with the experimentally determined values but the calculated silicate chain lengths are systematically lower than the experimental ones and especially the pure silicate chain length. This is probably due to an underestimation of the silicate polymerisation constant K_{SiOSi} in γ–C-S-H. As a matter of fact, due to the lack of sufficient experimental data this one has been fixed equal to the one for β-C-S-H which is a crude approximation.

Tab 3: composition and structural properties of C-(A)-S-H in white Portland cement – metakaolin blends. Experimental data are from [35]. The calculated values are obtained with mixtures of the same composition than the experimental ones.

	pure wPc		wPc-MK 95:5		wPc-MK 90:10		wPc-MK 85:15		wPc-MK 80:20		wPc-MK 75:25		wPc-MK 70:30	
	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc
Al/Si	0.057	0.04	0.066	0.05	0.081	0.08	0.089	0.08	0.095	0.11	0.105	0.12	0.111	0.15
CLSi	3.09	2.08	3.32	2.07	3.74	2.08	4.09	2.08	3.98	2.29	4.14	2.44	4.23	3.35
CL	3.97	2.37	4.52	2.45	5.82	2.65	6.99	2.65	7.01	3.13	8.11	3.34	8.81	4.46
Ca/Si		1.72		1.71		1.70		1.70		1.60		1.55		1.35
Na/Si		0.001		0.001		0.001		0.001		0.002		0.002		0.003
K/Si		0.000		0.000		0.000		0.001		0.002		0.003		0.006

4. Conclusions

The thermodynamic model for C-S-H based on 3 C-S-H phases and surface reactions developed and fitted on synthetic diluted suspensions of C-S-H has been applied to pure and blended cement pastes. It appears to be able to capture the main thermodynamic characteristics of the system, composition of the solid phase and pore solution but seems to underestimate the silicate chain length in C-S-H. Precise experimental data including pore solution and C-S-H composition, structure of the silicate chain as close to equilibrium as possible would be needed to refine the surface reaction constants in the case of γ-C-S-H present in cement pastes.

References

[1] Damidot, D., et al., *Thermodynamics and cement science.* Cement and Concrete Research, 2012. **41**(7): p. 679-695.

[2] Roller, P.S. and G. Erwin, *The system calcium oxyde silica water at 30 c - The association of silicate ion in dilute alkalin solution.* J.Am.Chem.Soc, 1940. **62**: p. 461-471.

[3] Flint, E.P. and L.S. Wells, *Study of the system CaO-SiO_2-H_2O at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates.* Bureau of standard journal of research, 1934. **12**: p. 751-783.

[4] Kalousek, G.L., *Studies of portions of the quaternary system soda-lime-silica-water at 25 C.* J.Res.Nat.Bur.Stand, 1944. **32**: p. 285-302.

[5] Taylor, H.F.W., *Hydrated calcium silicates. Part 1. Compound formation at ordinary temperatures.* J. Chem. Soc., 1950: p. 3682-3690.

[6] Greenberg, J.A., T.N. Chang, and E. Anderson, *Investigation of colloidal hydrated calcium silicates I) solubility products.* J.A.C.S, 1960. **61**: p. 1151-1157.

[7] Grutzeck, M., A. Benesi, and B. Fanning, *Silicon^{29} magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates.* J.Amer.Ceram.Soc., 1989. **72**(4): p. 665-668.

[8] Nonat, A. and X. Lecoq, *The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled solution*, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*, A.G. P. Colombet, H. Zanni, and P. Sozzani, Editor. 1998, Spinger: Berlin. p. 197-207.

[9] Cong, X. and R.J. Kirkpatrick, *^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate.* Advanced Cement Based Materials, 1996. **3**: p. 144-156.

[10] Kalousek, G.L., *Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminium in the lattice of tobermorite.* J. Amer. Ceram. Soc., 1957. **40**(3): p. 74-80.

[11] Larosa-Thompson, J.L. and M.W. Grutzeck, *C-S-H, tobermorite, and coexisting phases in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O.* World Cement Research and Development, 1996: p. 69-74.
[12] Richardson, I.G., et al., *Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by 29Si and 27Al NMR and EELS.* Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(9): p. 2285-2288.
[13] Faucon, P., et al., *Triple-Quantum Two-Dimensional ^{27}Al Magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates.* J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**(46): p. 12075-12082.
[14] Faucon, P., et al., *Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on Their Ca/Si Ratio.* J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(37): p. 7796-7802.
[15] Lognot, I., I. Klur, and A. Nonat *NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions*. in *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*. 1998. Bergamo: Springer.
[16] Pardal, X., I. Pochard, and A. Nonat, *Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions.* Cement and Concrete Research, 2009. **39**(8): p. 637-643.
[17] Pardal, X., et al., *27Al and 29Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate.* Inorganic Chemistry, 2012. **51**(3): p. 1827-1836.
[18] Sun, G.K., J.F. Young, and R.J. Kirkpatrick, *The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(1): p. 18-29.
[19] Stade, H. and D. Müller, *On the coordination of Al in ill-crystallized C-S-H formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reactions at ambient temperatures.* Cement and Concrete Research, 1987. **17**: p. 553-561.
[20] Klur, I., et al., *C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR*, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectrsoscopy of Cement-Based Materials*, A.-R.G. P. Colombet, H. Zanni, P. Sozzani, Editor. 1998, Springer: Berlin. p. 119-141.
[21] Cong, X.D., R.J. Kirkpatrick, and S. Diamond, *^{29}Si MAS NMR spectroscopic investigations of alkali silica reaction product gels.* Cement and Concrete Research, 1993. **23**: p. 811-823.
[22] Stade, H., *Zum aufbau schlecht geordneter calcium hydrogensilicate II: Uber eine aus poly and disilicat bestchende phase.* Z.Anorg.Allg.Chem, 1980. **470**: p. 69-83.
[23] Stade, V.H. and W. Wieker, *Zum aufbau schlecht geordneter calciumhydrogensilicate. I Bildung und eigenschaften einer schlecht geordneten calciumhydrogendisilicatphase.* Z.Anorg.Allg.Chem, 1980. **466**: p. 55-70.
[24] Lothenbach, B. and A. Nonat, *Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition.* Cement and Concrete Research, 2015. **http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.19**(0).
[25] Kulik, D.A., *Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(5): p. 477-495.
[26] Haas, J. and A. Nonat, *From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling.* Cement and Concrete Research, 2015. **68**(0): p. 124-138.
[27] Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo. *User's Guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations* 1999 Available from: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/html/final.html.
[28] Labbez, C., et al., *Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate.* Journal of Colloid and Interface Science Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France, 2007. **309**(2): p. 303-307.
[29] Labbez, C., et al., *C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(2): p. 161-168.
[30] Nachbaur, L., et al., *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration.* Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **202**: p. 261-268.

[31] Gauffinet, S., et al., *Direct observation of the growth silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy.* C.R.Acad. Sc. Earth and Planetary Sciences, 1998. **327**: p. 231-236.
[32] Jennings, H.M., *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(3): p. 275-289.
[33] Nonat, A., *The structure and stoichiometry of C-S-H.* Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1521-1528.
[34] Lothenbach, B. and F. Winnefeld, *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(2): p. 209-226.
[35] Dai, Z., T.T. Tran, and J. Skibsted, *Aluminum Incorporation in the C–S–H Phase of White Portland Cement–Metakaolin Blends Studied by 27Al and 29Si MAS NMR Spectroscopy.* Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(8): p. 2662-2671.

Author:

Dr André Nonat andre.nonat@u-bourgogne.fr
ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne et Franche-Comté
9 Avenue Alain Savary
21000 Dijon

[

Hummel, H.-U.

Gipsplatten mit Mehrwert – auf dem Weg zum intelligenten Baustoff

Einleitung

Die USA sind das Mutterland des modernen Trockenbaus. Dort hatte der Erfinder und Unternehmer Augustine Sackett im Jahr 1894 ein Patent für einen neuartigen Plattenwerkstoff angemeldet. Dieser bestand aus einem Gipskern, der beidseitig mit mehreren Lagen Karton beschichtet war. [1]
Sackett hatte die Platte als Verkleidung für die Innenseite von Gebäuden-Außenwänden erfunden und damit als eine neue Form von Trockenputz. Im 19. Jahrhundert hatten die Amerikaner ihre Häuser noch oft von innen mit Holzbrettern verkleidet, die dann mit Gips beschichtet wurden.
Sacketts Erfindung versprach eine Vereinfachung bei der Verarbeitung, da die neuen Gipskartonplatten komplett und unmittelbar verwendbar waren und nur noch mit Gipskleber am Untergrund befestigt werden mussten.
Außerdem hatte der neue Werkstoff Vorteile gegenüber Holz, da er nicht brennbar war.

Dennoch musste Sackett lange auf den Durchbruch seiner Erfindung warten. Er wurde selbst zum Unternehmer und betrieb eine kleine Anlage zur Herstellung von Gipsplatten. Aber erst um 1910 war der Markt reif für eine industrielle Serienproduktion. Ein paar Jahre später verkaufte Sackett seine Produktionsanlage an das Unternehmen US Gypsum (USG), wo er als Direktor angestellt wurde.
Auf dem europäischen Festland begann die industrielle Fertigung sogar erst 1938 mit einem Werk im lettischen Riga. Aus dem Begriff „Rigaer Gips“ wurde später der Markenname „Rigips“.
In Deutschland begann der Siegeszug der kartonummantelten Gipsplatte sogar erst in der Zeit nach dem zweiten Weltkrieg.

Vor dem zweiten Weltkrieg begannen die beiden Brüder Karl und Alfons Knauf mit einem einfachen Gipsabbau in Perl im Saarland. Der Gips wurde vor allem gemahlen und diente zur Verzögerung von Zementen.
Nach dem zweiten Weltkrieg verlagerten die Brüder ihre Aktivitäten ins unterfränkische Iphofen, wegen der reichen Naturgipsvorkommen in dieser Region. Heute produzieren hier zwei moderne Bandstraßen Gipsplatten mit Bandgeschwindigkeiten bis 90m/min.

Gipsplatten

Abbildung 1
Moderne Anlage zur Herstellung von Gipsplatten

Gipsplatten haben im Trockenbau heute eine dominierende Stellung erreicht. Sie können vergleichsweiße günstig produziert werden, haben ein geringes Gewicht und lassen sich einfach und schnell verarbeiten. [2]
Der Bedarf an Gipsplatten für Wand- und Deckenkonstruktion nimmt kontinuierlich zu, wobei das Potential von Gipsplatten weit über die Verwendung als raumtrennendes Element hinausgeht.
Der Kern von Gipsplatten ist bestens geeignet, um Additive etc. aufzunehmen, die den Platten eine gewisse Funktionalität verleihen.
Mittels dieser Technologie hat Knauf eine Vielfalt von Platten entwickelt, die als Systembestandteil im Trockenbau sehr spezifische Eigenschaften aufweisen. [3]

Im Detail soll über die Plattentypen:

- Diamant
- Fireboard
- Silentboard
- Thermoboard
- Comfortboard
- Safeboard und
- Cleaneo

berichtet werden.

Für den besonders hochwertigen Trockenbau, der keine Anforderungen an weitere Funktionalitäten stellt, wurde die Hartgipsplatte “Diamant” entwickelt.
Dieser Plattentyp zeichnet sich durch einen besonderes harten Gipskern und einen widerstandsfähigen Karton aus.
Knauf Diamant-Platten werden in allen Bereichen des Innenausbaus als Beplankung mit erhöhtem Schallschutz-, Brandschutz- und Robustheitsanforderungen eingesetzt.
Wenn allerdings besondere Anforderungen an den Brandschutz gestellt werden, kann mit der Spezialplatte „Knauf Fireboard“ ein Produkt eingesetzt werden, das diesen hohen Anforderungen genügt.
Fireboard ist mit einem unbrennbaren Vlies ummantelt und im Gipskern sind spezifische mineralische Additive enthalten, die die Feuer-Widerstands-Dauer deutlich erhöhen.
Neben dem Brandschutz spielt auch der Schallschutz in Gebäuden eine signifikante Rolle.
A priori sind mehrschichtige Wandkonstruktionen in Trockenbauausführung einschaligen Konstruktion in Massivbauweise überlegen.
Dieser Effekt ist kausal auf das Feder-Masse-System der Metallständerwand zurückzuführen.

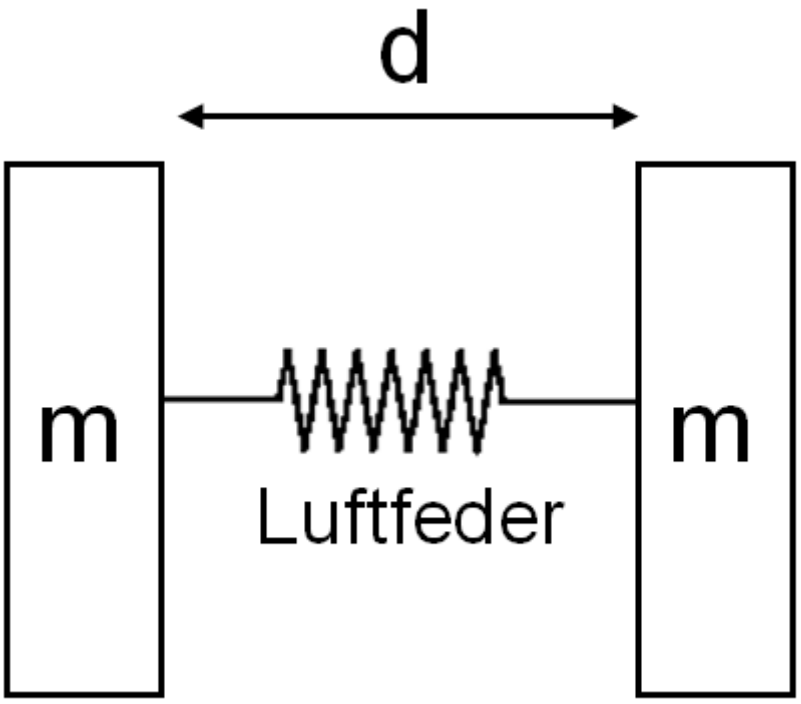


Abbildung 2
Trockenbauwände verhalten sich wie ein Masse-Feder-System

Diesen Systemen sind aber Grenzen gesetzt, weshalb man für höchsten Schallschutz ≥70dB Spezialbauplatten einsetzen muss. Diese Platten haben eine sehr große Masse bei einer dynamischen Steifigkeit, die die höchsten Schalldämmwerte ermöglichen.
Mit Knauf Silentboard wurden bereits zahlreiche Praxisanwendungen realisiert, so etwa der Neubau der Philharmonie in Szczecin in Polen.

Zur Behaglichkeit trägt Ruhe signifikant bei. Daneben ist das thermische Raumklima von großer Bedeutung.
Gerade moderne Gebäude verfügen häufig über Kühl-/Heizdeckenkonstruktionen. Die Konstruktionen werden dabei durch Gipsplatten raumseitig verblendet.
Diese Verblendung (abgehängte Deckenkonstruktion) schirmt den Raum vom Temperierelement ab und sollte daher eine möglichst große Wärmeleitfähigkeit besitzen.
Gewöhnliche Gipsplatten haben eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,2 W/m K.
Dieser Wert konnte mehr als verdoppelt werden, in dem besondere Graphitmodifikationen in den Gipskern eingebracht wurden.
Damit war das Produkt „Knauf Thermoboard plus“ geboren.
Mit Thermoboard plus lassen sich mühelos Klimadecken verkleiden und dem Wärmedurchgang sind praktisch keine Grenzen gesetzt.

Eine besondere Innovation gelang durch den Einbau von mikroverkapseltem Latentwärmespeicher in den Plattenkern. Gemeinsam mit dem Unternehmen BASF wurde die Entwicklung dieses innovativen Baustoffs vorangetrieben. Schließlich gelang die Verkapselung eines Wachsgemisches, das reversibel bei 23°C seine Phasenumwandlung fest <-> flüssig zeigt.
Die Temperatur in einem Raum, der mit Knauf Comfortboard 23 aufgebaut ist, steigt daher nur bis 23°C, überschüssige Wärmeenergie wird latent im mikroverkapselten Wachs gespeichert. Sinkt die Temperatur wieder im Raum, erstarrt das flüssige Wachs und gibt die gespeicherte Wärme wieder an den Raum ab.

Kliniken und Arztpraxen werden heute weltweit verstärkt gebaut. In den sensiblen Bereichen mit Röntgenbelastung kommt auch Trockenbau zum Einsatz, wobei hier im Vordergrund Gipsplatten stehen, die mit Bleiblechen kaschiert sind.
Da Blei von hoher Umweltrelevanz ist, ist Knauf hier einen alternativen Weg gegangen.
Es wurde eine Platte entwickelt, die im Kern neben dem Bindemittel Gips das Salz Bariumsulfat, $BaSO_4$, enthält.

Bariumsulfat ist weder toxisch noch umweltgefährlich. Als oral appliziertes Kontrastmittel kommt es sogar zur Untersuchung am Menschen zum Einsatz. Wegen seiner extrem geringen Löslichkeit kann der menschliche Körper das Salz nicht aufnehmen. Allerdings ist der Absorptionsquerschnitt für Röntgenstrahlung so groß, dass durch eine spezifische Beplankung von Metallprofilen nahezu jede Anwendung im Klinikbereich möglich ist.
Mit „Knauf Safeboard“ kann somit ein bleifreier Strahlenschutz realisiert werden.

Als letztes Beispiel für Gipsplatten mit einer eingebauten Funktionalität sei „Knauf Cleaneo“ erwähnt. Zu einem angenehmen Raumklima gehören nicht nur ein hoher thermischer Komfort und Ruhe, sondern auch eine Raumatmosphäre ohne störende Gerüche.
Käfigstrukturen wie Zeolithe sind seit langem als Adsorber bestens bekannt. [4]

Zeolithe können gasförmige Moleküle, die als Geruchsträger in Innenräumen in Erscheinung treten können, dauerhaft speichern.
Als problematisch erwies sich aber, dass die Hohlräume der natürlichen Zeolithe mit Wassermolekülen aufgefüllt werden, wenn das Mineral über den Mischer mit dem Gipsbrei bei der Plattenproduktion eingesetzt wird.

Hier konnte mit einem synthetischen, hydrophoben Zeolith ein Ausweg gefunden werden.
Diese Käfigstruktur lässt sich in den Plattenkern einbauen und bleibt dabei komplett wasserfrei. Aufgrund der hohen Luftpermeabilität von Gipsplatten fungieren die Zeolithe als großes Reservoir für gasförmige Geruchsträgermoleküle.
Knauf Cleaneo war damit geboren. Durch nachträgliche Lochung wurde die mögliche Reaktionsfläche nochmals vergrößert und ferner kommt noch die akustische Wirksamkeit zum Einsatz.
Knauf Cleaneo Akustik-Decken sind hochwertige Akustikdesigner-Decken aus Gips mit eingebauter „Schwamm-Struktur“.

Zusammenfassung

Durch den Einbau spezifischer Additive in den Kern von Gipsplatten entstehen Bauprodukte mit sehr spezifischem Eigenschaftsprofil. Hier sind nahezu keine Grenzen gesetzt und weitere innovative, ja intelligente Plattenwerkstoffe werden folgen.

Literatur

[1] Sackett, A.: Inside-Wall Covering.
US Letter Patent 520, 123; 1894

[2] Pfau, J.; Tichelman, K.:
Trockenbau Atlas, 4. Auflage. Rudolf Müller Verlag Köln, 2014

[3] Hummel, H.-U.: Bauplatte auf der Basis von Gips und Verfahren zur Herstellung derselben. EP 1 291 475, 2002.

[4] Puppe, L.: Zeolithe, Eigenschaften und technische Anwendungen, Chemie in unserer Zeit 20 (1986) 4, S. 117-127.

Ansprechpartner:
Prof. Dr. Hans-Ulrich Hummel hummel.hans-ulrich@knauf.de
Knauf Gips KG
Am Bahnhof 7
97346 Iphofen

Skibsted, J., Dai, Z., Rasmussen, K. E., Garg, N.

Thermal Activation and Pozzolanic Reactivity of Calcined Clay Minerals for Applications in Portland Cement Blends

1. Introduction

Considering today's societal and environmental needs, the cement community needs continuous innovation in the binders used for modern concrete. There has been an extensive focus on employing supplementary cementitious materials (SCM's) in Portland cement blends during the past decade [1]. Under optimal conditions, these SCM's reduce the carbon intensive clinker component, and also improve the durability and service life of concrete. However, a majority of commonly used SCM's, like fly ash, silica fume, blast furnace slag, are only locally available, *i.e*., the concrete producer is dependent not only on the quality but also the vicinity of the source of these industrial by-products. A possible solution to this scenario is to manufacture need-driven artificial SCM's, *i.e*., SCM's that can be manufactured based on the demand and availability of precursor raw materials in a given geographical location. Calcined clays may be an ideal example of such SCM's, and significant research efforts focus at the moment on the development and characterization of new Portland cement blends including calcined clays as SCM's [2]. This interest reflects the facts that clay minerals are abundant in the Earth's crust and that they are rich in aluminum and silicon which generally give the most important contribution to the pozzolanic reaction of SCM's.

Clay minerals are essentially layered aluminosilicates which are structurally made of alternating tetrahedral and octahedral sheets with a variety of cations. Kaolinite is a popular 1:1 clay mineral, where tetrahedral silicate and octahedral aluminate sheets alternate in a 1:1 manner, with the general composition, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Likewise, montmorillonite is a common 2:1 clay where an octahedral sheet is sandwiched between two tetrahedral silicate sheets along with charge-balancing interlayer cations, resulting in a general composition of the form $(M_y \cdot nH_2O)(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2$, where *M* indicates the interlayer cations and the octahedral sheet primarily contains Al^{3+} and Mg^{2+} ions.

Clay minerals in their naturally occurring state are not very reactive due to their limited ability to dissolve in an alkaline cementitious pore solution. However, it has been known for a long time that upon heating or calcination, clay minerals can be transformed into their dehydroxylated versions which are highly disordered, and thus more reactive. In the 1980'ies, Murat and co-workers [3] explored the properties of several calcined clay minerals, including the hydration products formed upon their pozzolanic reaction, highlighting the potential role of calcined clays in low-cost housing infrastructure. Following these studies, there have been several other investigations [4-7] (and references therein), which have shed light on the chemical and physical behavior of several calcined clays among which metakaolin (calcined kaolinite) has been found to be the most effective pozzolan.

If calcined clays have to find widespread applications in the next-generation concrete infrastructure, their precise effect on the nanostructure of the calcium silicate hydrate

(C-S-H) phase needs to be studied in more detail. In this paper, we report a solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) analysis of white Portland cements blended with different calcined clays. These investigations supplement a recent systematic study of the substitution of Portland cement with metakaolin at various replacement levels and its effect on the long-term structure of the C-S-H phase [8]. Moreover, a commercial source of kaolinite exposed to two different heat-treatment schemes, - flash and soak calcination - , is evaluated in terms of its performance in cement blends. Recently, we have reported a detailed study of the thermal activation of a pure montmorillonite and its pozzolanic reactivity in Portland cement blends [7]. These data are included in a comparison of these seemingly different calcined clays, prepared by different calcination techniques, which provides some overall trends and conclusions that can be applied to their pozzolanic behavior.

2. Experimental program

2.1. Materials

The chemical compositions of the studied calcined clays and the white Portland cement used in this work are summarized in Table 1. The kaolinite from Imerys Minerals, UK (*K1*) was calcined in batches of 50 g at 480 °C for 20 hours to ensure complete dehydroxylation. The industrial-scale kaolinite (*K2*), obtained from FLSmidth A/S, Denmark, was either soak calcined at 900 °C (*K2_S*) in an electric furnace for one hour or flash calcined (*K2_F*) in a pilot-scale gas-suspension calciner at an average temperature of ~900 °C with a retention time of 0.5 seconds [9]. The montmorillonite obtained from the Clay Minerals Society, Purdue, USA (*M*) was calcined for two hours in an electric furnace at selected temperatures. The white Portland cement (*WPC*) was obtained from Aalborg Portland A/S, Cementir Holding SpA (Aalborg, Denmark) and had a gypsum content of 4.1 wt.%, and a Blaine fineness of 413 m^2/kg.

Tab. 1: Bulk chemical compositions (wt.%) of the clays and the white Portland cement used in this work.

	White Portland Cement	Kaolinite[1]	Kaolinite	Montmorillonite
Label:	*WPC*	*K1*	*K2*	*M*
SiO_2	24.60	53.27	47.90	59.65
Al_2O_3	2.11	39.81	35.06	19.98
Fe_2O_3	0.32	1.43	0.77	1.77
MgO	0.65	0.49	0.06	6.73
CaO	69.20	0.22	0.20	3.15
Na_2O	0.15	0.05	0.06	0.06
K_2O	0.003	1.00	0.12	0.19

[1]The bulk oxide composition given here for the Imerys kaolinite was obtained for the corresponding metakaolin after calcination.

The blends of *WPC* and calcined clays were made at several weight replacement levels and employed a water to solid ratio of w/s = 0.50 (w/w). A custom-made paddle in a motorized stirrer was used to mix the binders with distilled water. The pastes were afterwards cast in 25 mL polypropylene vials which were demolded after 24 hours, and then sealed in 75 mL plastic containers containing distilled water, and stored in a climate chamber maintained at 20 ± 0.1 °C. In addition to paste samples, mini-RILEM prism mortars consisting of an extra-fine ordinary Portland cement (*OPC*) and metakaolin in blends with a 65:35 cement:metakaolin ratio (by weight) were cast in accordance with the EN-196-1 standard test for both the *K2_S* and *K2_F* calcined clays. The compressive strengths of the mortars were determined after 1, 3, 7, and 28 days of hydration.

2.2. Solid-state NMR spectroscopy

^{29}Si MAS NMR spectra of the different cement – clay blends were recorded at 9.39 T on a Varian Unity INOVA-400 spectrometer, employing a home-built CP/MAS probe for 7 mm o.d. zirconia (PSZ) rotors and a spinning frequency of ν_R = 6.0 kHz. Single-pulse excitation with a pulse width of 3.0 μs (45^o pulse) for an rf field strength of $\gamma B_1/2\pi$ = 40 kHz, a relaxation delay of 10 – 30 s, and typically 2048 – 8192 scans were used. The ^{29}Si chemical shifts were referenced to neat tetramethylsilane (TMS), using an external sample of β-Ca_2SiO_3 (δ_{iso} = -71.33 ppm) as a secondary reference. The Varian VnmrJ software was used for the simulations of the ^{29}Si MAS NMR spectra, employing a least-squares fitting procedure for the optimization to the experimental spectra. The ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded on a Varian Direct-Drive VNMR-600 (14.09 T) spectrometer using a home-built CP/MAS probe for 4 mm PSZ rotors. A spinning speed of ν_R = 13.0 kHz, single-pulse excitation with a pulse width of 0.5 μs (<30^o pulse) for an rf field strength of $\gamma B_1/2\pi$ = 50 kHz, a relaxation delay of 2.0 s, and typically 4096 scans were used. The ^{27}Al chemical shifts were referenced to a 1.0 M aqueous solution of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

3. Results and discussion

3.1. Effect of varying replacement levels

Calcination of kaolinite results in the formation of the metastable phase ‘metakaolin’ which is well-known for its high pozzolanic reactivity [4]. In this section, we analyze the effect of varying amounts of metakaolin replacement on the structure of the C-S-H phase formed in hydrated *WPC* – metakaolin blends.

The simulations of the ^{29}Si MAS NMR spectra for the cement blends provide the relative proportions for different Si-site resonances in the C-S-H structure, *i.e.*, Q^1, Q^2(1Al), and Q^2 peak intensities (*I*), which allow for a determination of the average chain length of alumino-silicate tetrahedra ($\overline{CL}$) [10], the average chain lengths of pure silicate units ($\overline{CL}_{Si}$) [11] and the average molar Al/Si ratio for Al incorporated into the silicate chains of the C-S-H structure [12], using the following equations:

$$\overline{CL} = \frac{2\{I(Q^1) + I(Q^2) + \frac{3}{2} I(Q^2(1Al))\}}{I(Q^1)} \quad (1)$$

$$\overline{CL}_{Si} = \frac{2\{I(Q^1) + I(Q^2(1Al)) + I(Q^2)\}}{I(Q^1) + I(Q^2(1Al))} \quad (2)$$

$$Al/Si = \frac{I(Q^2(1Al))}{2\{I(Q^1) + I(Q^2(1Al)) + I(Q^2)\}} \quad (3)$$

From these measures, the effect of varying the amounts of metakaolin (0 - 30 wt.%) on the resulting C-S-H structure is examined in figure 1 for hydrated *WPC – K1* blends. It can be seen that the alumino-silicate chain lengths of all pastes increase as a function of the hydration time. In addition, a systematic increase of the Al/Si ratio for the C-S-H phases is observed with increasing metakaolin content, where the Al/Si ratios are almost independent of the hydration time for the individual blends. This suggests that an increasing amount of reactive aluminum in the hydrating system leads to a larger amount of Al incorporated in the C-S-H phase. Almost full degrees of reaction are detected for metakaolin by ^{29}Si MAS NMR for the individual blends after prolonged hydration, *e.g.*, the degree of hydration for the 70:30 (w/w) *WPC – K1* blend is 94% after hydration for one year. For this blend, a high Al/Si ratio of 0.111 and a CL of 8.81 in determined for the C-S-H phase, which strongly suggests that pentamers, octamers, and hendecamers are significant constituents of the chain fragments in the C-S-H phase.

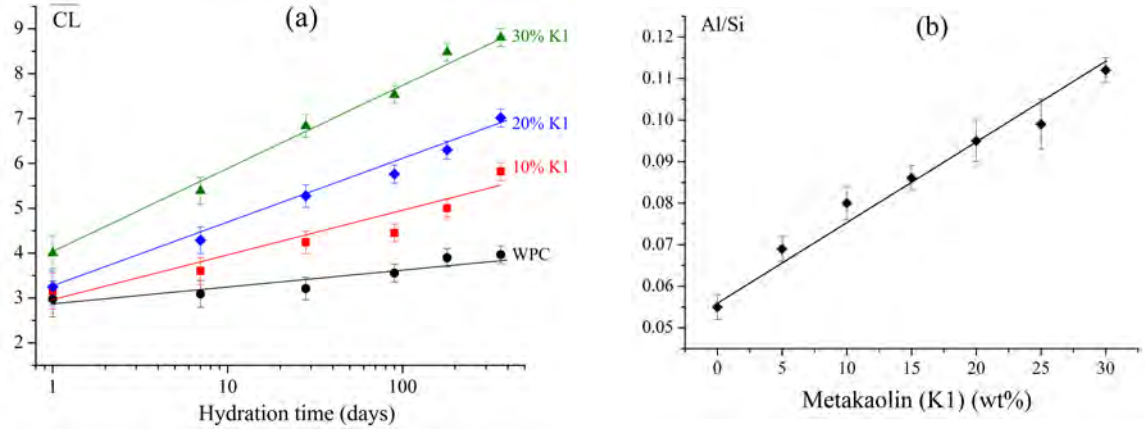


Fig. 1: (a) The average aluminosilicate chain length ($\overline{CL}$) of the C-S-H phase as a function of hydration time for different *WPC – K1* blends. (b) Al/Si ratios for the C-S-H phase averaged over the hydration time for each blend as a function of the metakaolin replacement level. The data are based on simulations of the ^{29}Si MAS NMR spectra and Eqs. (1) and (3). In (a) *WPC* denotes the pure cement paste and the others represent the *WPC* cement blended with the listed amounts of metakaolin (*K1*). The data is adapted from ref. [8].

For lime-saturated hydrated Portland cements, the C-S-H phase normally exhibit average alumino-silicate lengths of the order $\overline{CL}$ = 3 – 4 [11]. Thus, the significant increase in alumino-silicate chain lengths, observed for the hydrated *WPC* – *K1* blends (figure 1), reflects a gradual decalcification of the C-S-H phase when the fraction of metakaolin is increased in the *WPC* – *K1* blends, utilizing the relationship between Ca/Si ratio and $\overline{CL}$ observed by ^{29}Si NMR for synthesized C-S-H phases [13] (and references cited therein). This observation and the associated increase in average Al/Si ratio is in agreement with thermodynamic considerations for the hydrate CaO – Al_2O_3 – SiO_2 system, employing the actual compositions for *WPC*, *K1* and the studied blends of these two components.

The hydrated *WPC* – *K1* blends have also been analyzed by ^{27}Al MAS NMR and normalized inten-sities for the principal ^{27}Al resonances are shown in figure 2 as a function of the metakaolin content. This corresponds to intensities for the distinct chemical shift regions for aluminum in tetrahedral, five-fold, and octahedral coordination, where a differentiation has been made between the resonances from tetrahedral Al in strätlingite and from the bridging chain AlO_4 sites of the alumino-silicate chains of the C-S-H phase, employing deconvolution methods. The results show that the intensity for Al(4) incorporated in the C-S-H phase increases almost linearly with increasing metakaolin content, in accordance with the results from ^{29}Si MAS NMR and the observation that increasing aluminum content in the system leads to a higher Al/Si ratio for the C-S-H. In addition, the formation of strätlingite is observed for blends containing more than 10 wt.% metakaolin, which can be justified by thermo-dynamic modeling, considering the degree of reaction for the principal constituents in the hydrating system [14]. The intensity for the octahedral Al sites dominates the ^{27}Al MAS NMR spectra and originates mainly from aluminum present in AFm-type phases, *e.g.*, monosulfate and hydroxy calcium aluminate hydrate phases (C_4AH_{11} – C_4AH_{19}), formed for high Al contents in the system. Thus, the addition of metakaolin affects both the C-S-H structure and composition as well as the fraction of major hydration products.

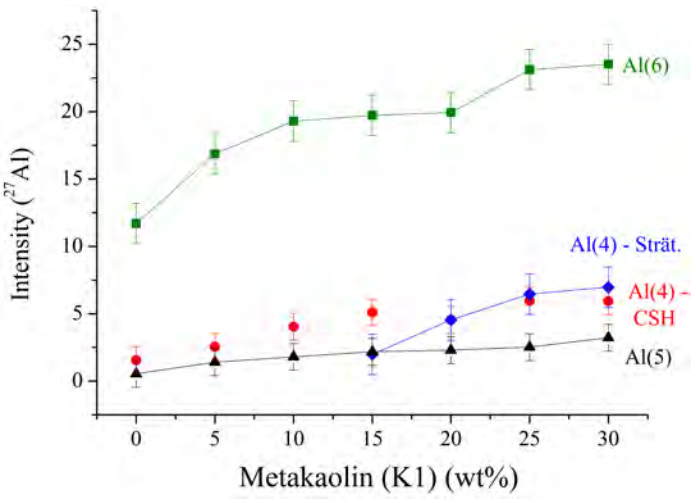


Fig. 2: Normalized ^{27}Al NMR intensities for the *WPC* – *K1* blends hydrated for up to 1 year as a function of the metakaolin content based on integration of the central-transition region in the ^{27}Al MAS NMR spectra. The intensities for octa-hedrally coordinated aluminum, Al(6), consist of contributions from AFm, AFt, and the strätlingite phase. The data is adapted from ref. [8].

3.2. Effect of the calcination method: flash vs soak calcinations

Although the dehydroxylation process of kaolinite has been studied extensively in the past decades, the effect of applying different calcination schemes has only been the subject of a few reported investi-gations [15]. In this work we have compared two different calcination methods for an industrial kaolinite sample (*K2*) from a large natural deposit. The two methods are a flash calcination process, employing a pilot-scale gas-suspension flash calciner and a short retention time of roughly 0.5 seconds (samples *K2_F*), and a conventional soak-calcination procedure, using an electrical furnace and a relatively long retention time of one hour at the target temperature (samples *K2_S*).

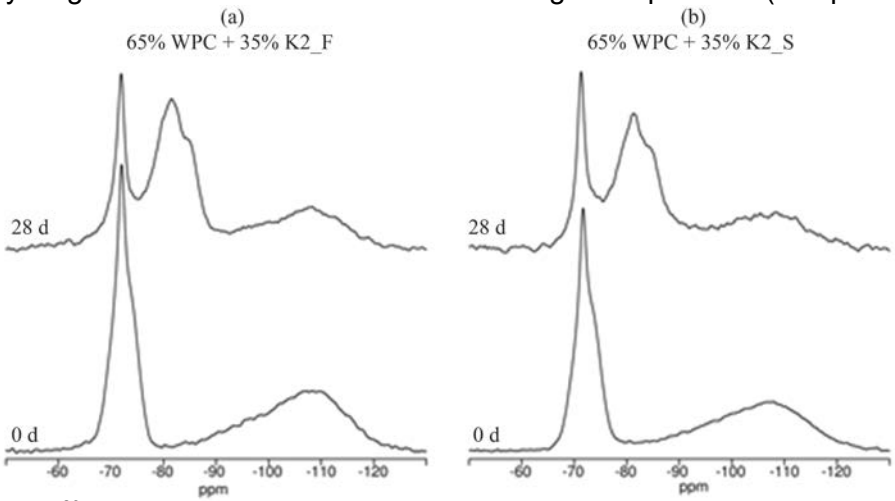


Fig. 3: ^{29}Si MAS NMR spectra (9.4 T, ν_R = 6.0 kHz) for (a) *WPC – K2_F* (flash calcined) and(b) *WPC – K2_S* (soak calcined) blends before hydration and after 28 days of hydration.

^{29}Si MAS NMR spectra following the hydration from one day to 28 days have been acquired for *WPC – K2_S* and *WPC – K2_F* paste samples, both prepared with a cement replacement level of 35 wt.%. The spectra for the anhydrous blends and after hydration for 28 day are shown in figure 3. A visual inspection of the ^{29}Si MAS NMR spectra reveals that the spectra for the soak and flash calcined metakaolin blends appear similar with almost equal amounts of Q^1, Q^2, and Q^2(1Al) silicate units from the C-S-H phase throughout the investigated time frame. Deconvolutions of the individual NMR spectra allow determination of the average aluminosilicate and pure silicate chain lengths as well as the Al/Si ratios of the formed C-S-H phases, employing Eqs. (1 – 3).

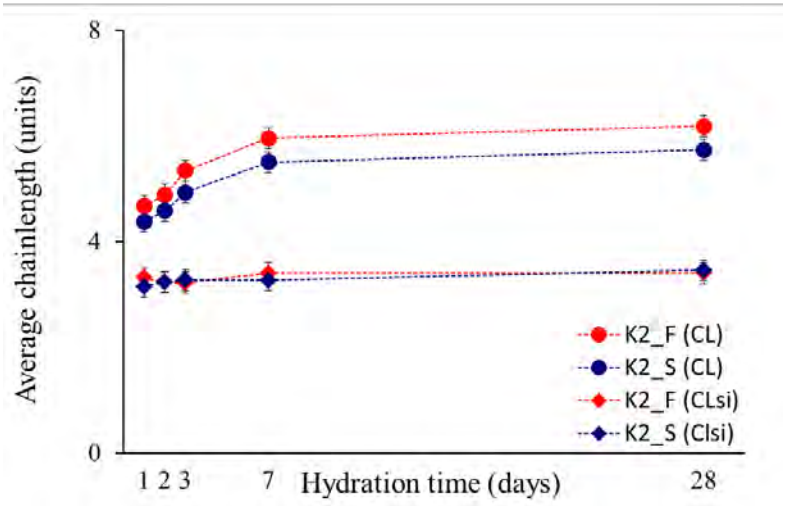


Fig. 4: Average pure silicate ($\overline{CL}_{Si}$, diamonds) and alumino-silicate ($\overline{CL}$, circles) chain lengths for the C-S-H phases formed in the *WPC – K2_F* and *WPC – K2_S* pastes. The values are determined from the intensities of the deconvolved ^{29}Si MAS NMR spectra for the hydrated paste samples.

The average pure silicate chain length ($\overline{CL}_{Si}$) and the average aluminosilicate chain length ($\overline{CL}$) are shown in figure 4 as a function of the hydration time for the two different *WPC – K2* blends. There are no significant differences between the pure silicate chain lengths for the two blends and the $\overline{CL}_{Si}$ values are similar to those reported for the C-S-H phase of pure *WPC* pastes [8,11]. In contrast, a small difference is observed for the average aluminosilicate chain lengths, where the pastes containing flash calcined metakaolin (*WPC – K2_F*) exhibit slightly longer chain lengths as compared to the *WPC – K2_S* blends. A similar trend is observed for the determined Al/Si ratios, which show that a larger fraction of aluminum is incorporated into the C-S-H structure for the *WPC – K2_F* samples [9]. These results indicate that the aluminum in the flash calcined metakaolin is more reactive than aluminum present in the soak calcined metakaolin. This is further supported by ^{27}Al MAS NMR data (not shown), where it is observed that the penta-coordinated AlO_5 units in metakaolin dissolve faster for the *WPC – K2_F* samples as compared to the *WPC – K2_S* blend.

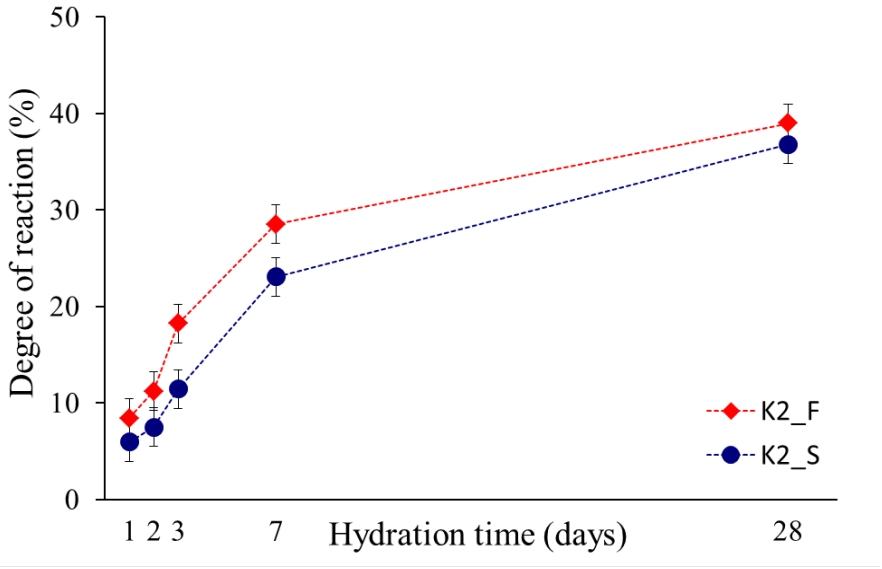


Fig. 5: Degree of reaction for the silicon part of *K2_F* (flash calcined) and *K2_S* (soak calcined) in the hydrated *WPC* blends, obtained from deconvolutions of the ^{29}Si NMR spectra (*c.f.*, Fig. 3).

Supporting observations can be made from the deconvolutions of the ^{29}Si MAS NMR spectra, which also allow estimation of the degree of hydration for metakaolin in the *WPC – K2_F* and *WPC – K2_S* blends as illustrated in figure 5. In general, the flash calcined clay shows a higher degree of hydration, especially after three and seven days of hydration whereas the effect levels off after prolonged hydration (28 days).
Differences in the degree of metakaolin reaction for the two calcination methods have also been probed by compressive strength measurements (figure 6) for mini-RILEM mortars prepared from an OPC with 35 wt.% replacements by *K2_F* and *K2_F*. The two blend systems perform equally after one day of hydration and both exhibit significantly lower strength values compared to the reference mortar made by pure OPC as the binder. However, the difference in strength between the reference and the blended mortars is reduced as the hydration proceeds, and after 28 days the compressive strength of blended mortars surpasses the reference mortar. After three and seven days of hydration, the *OPC – K2_F* mortar performs slightly better than the *OPC - K2_S* mortar, while no significant difference is observed between the two blends after 28 days. This observation is in alignment with the degrees of metakaolin hydration determined for the paste samples (figure 5). Thus, the present results suggest that the flash calcined *K2_F* blend reacts faster than the soak calcined *K2_S* blend at early age and that the two types of metakaolin (MK) will perform equally well, if the hydration is allowed to continue for a sufficient amount of time. The accelerated reaction for *K2_F* is ascribed to an increased degree of disorder in this material, as compared to *K2_S* and observed by a larger linebroadening of the resonances in the ^{29}Si NMR spectra of the flash calcined samples. The increased disorder results in more reactive/soluble silicate and aluminate species, which exhibit increased pozzolanic reactivities. This result is further supported by Chapelle-like reactivity tests for pure samples of the *K2_F* and *K2_S* materials [9].

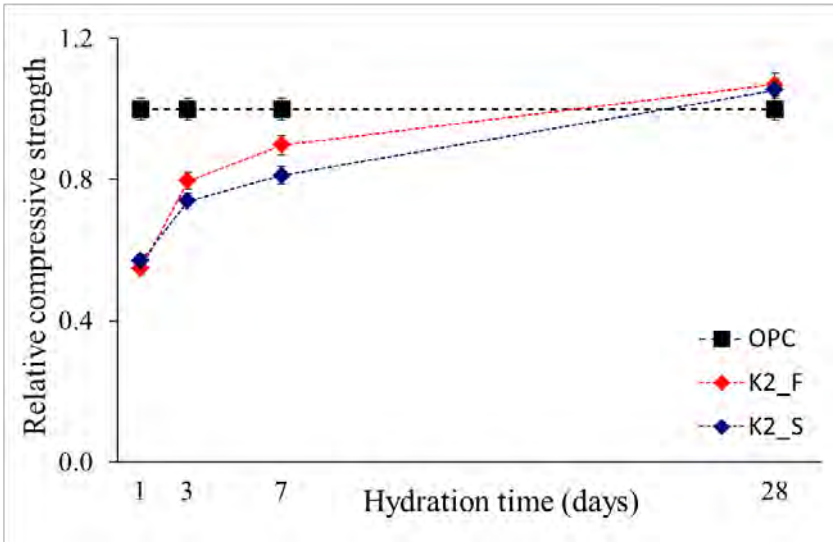


Fig. 6: Relative compressive strengths determined for mini-RILEM mortars casted from an OPC blended with *K2_S* (soak calcined) and *K2_F* (flash calcined) in the ratio 65:35 (w/w) and employing a binder/sand ratio of 1:3 (w/w). The values have been normalized to the strength values for a reference mortar (100 % OPC) for each hydration time and the plotted data are average values of three measurements.

3.3. Effect of calcined montmorillonite on the C-S-H structure

Montmorillonite, another abundant clay mineral in Earth's crust, has received lesser attention in comparison to kaolinite in terms of its application as a potential SCM. In the present work, we analyze the behavior for a very pure mineral sample of montmorillonite in a white Portland cement blend.

Recently, we have reported that this pure montmorillonite exhibits a pozzolanic reactivity, which is strongly dependent on its calcination temperature, along with the corresponding structure of the calcined clay [7]. Specifically, maximum pozzolanic reactivity corresponds to a complete dehydroxy-lation of the clay as well as the absence of inert, condensed Q^4-type phases that form at higher calcination temperatures. Figure 7 shows that the C-S-H like hydration product, formed upon the reaction of calcined montmorillonite with calcium hydroxide, is produced in varying amounts at different calcination temperatures, as revealed by ^{29}Si MAS NMR. The highest amount of C-S-H phase is formed at a calcination temperature of 800 °C. Interestingly, the Al/Si ratio of the formed C-S-H follows a trend similar to the clay's reactivity. This observation implies that an increased concentration of $Al(OH)_4^-$ ions is present in the reactivity test solution and thus, high pozzolanic reactivity is associated with an intermediate dehydroxylated montmorillonite structure from which the Al^{3+} species dissolve easily. Similar phenomena have been observed for an interstratified illite/smectite clay [17]. There is also a possibility that the dissolution of montmorillonites calcined at different temperatures is not completely congruent – a question which is currently under investigation [18].

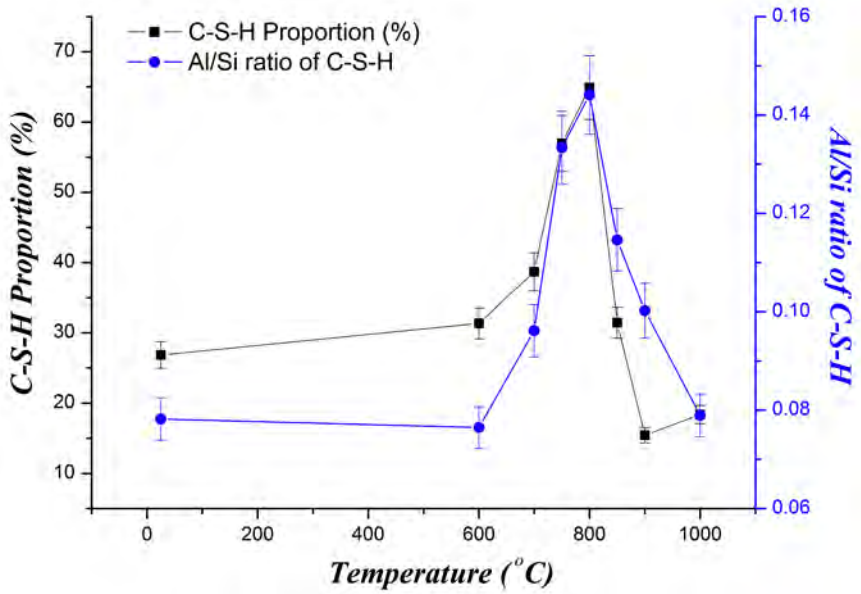


Fig. 7: The proportion of C-S-H (black squares) formed in the mixture of calcined montmorillonite (20 - 40 µm fraction) and calcium hydroxide, stirred for seven days at 40 °C. The Al/Si ratio (blue circles) in the C-S-H is calculated from the intensities resulting from deconvolution of ^{29}Si MAS NMR spectra for the reactivity test mixtures. The original results and the approach for the simulations are described in detail elsewhere [7].

The optimally calcined montmorillonite at 800 °C has been used to partially replace a *WPC* by 30 wt.% and the corresponding hydrates pastes have been characterized by ^{29}Si MAS NMR. Deconvo-lution of these spectra reveals that approx. 37% of the calcined clay is consumed after hydration for one year. Moreover, it is observed that calcined montmorillonite significantly changes the structure of the C-S-H phase formed (figure 8), as reported in the previous sections for calcined kaolinites. Both the mean aluminosilicate chain length ($\overline{CL}$) and the Al/Si ratio nearly doubles upon the use of 30 wt.% calcined montmorillonite in the cement blend. This suggests that $Al(OH)_4^-$ ions produced by dissolution of the calcined montmorillonite enter the bridging sites of the dreierketten structure of the silicate tetrahedra in C-S-H, thereby linking together different silicate units like dimers and pentamers, resulting in longer mean chain lengths. This increase in $\overline{CL}$ and Al/Si ratio is similar to observations reported for *WPC* – calcined kaolinite blends [8,16] and thus, montmorillonite, when calcined optimally, can also become a potential SCM.

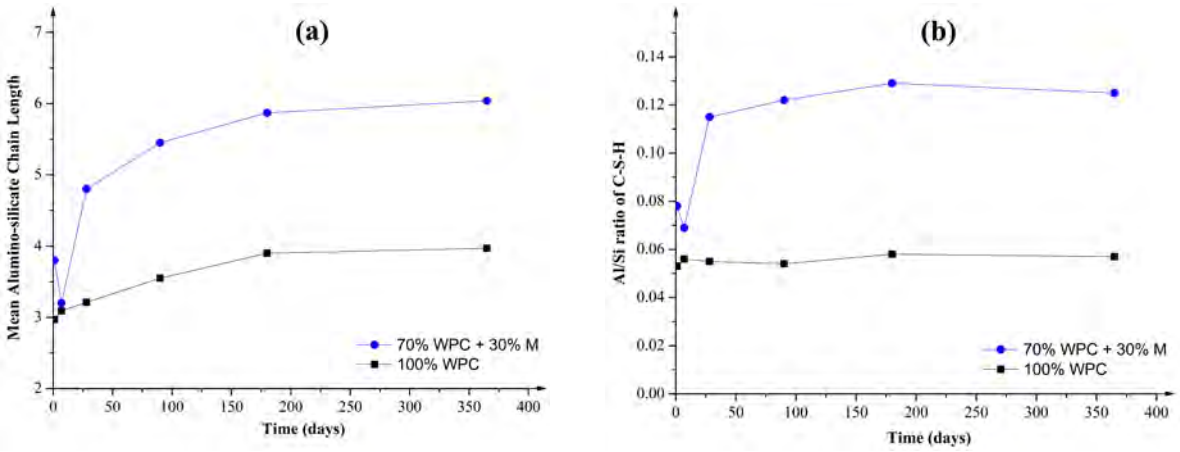


Fig. 8: Evolution of the C-S-H structure in pure *WPC* (black rectangles) and *WPC* with a 30 wt.% replacement with montmorillonite (M) calcined at 800 °C (blue circles). (a) Mean chain length of the aluminosilicate chains ($\overline{CL}$) and (b) the Al/Si ratio of the formed C-S-H phase, both measures calculated from the simulations of ^{29}Si MAS NMR spectra for the hydrated cement blends. The estimated error for $\overline{CL}$ is ±0.25 and ±0.015 for the Al/Si ratios.

3.4. Calcined clays: A promising future?

Even though calcined clays, especially metakaolin, have been known for the past three or four decades, the need to understand and optimize their usage is becoming highly relevant nowadays. On one hand, we have obtained a better understanding of the effect of metakaolin additions on the C-S-H nanostructure in a cement blend, and on the other hand, we have compared two different calcination methods and found that flash calcination improves the early age performance of blended mortars including metakaolin. Likewise, other clays than kaolinite, *e.g.*, montmorillonite, are also worthy of attention and if optimized carefully, they can serve as an alternative to metakaolin, - for example, utilizing that montmorillonite clays are widely abundant. However, it should be noted that calcined montmorillonite is not as reactive as metakaolin and after one year of hydration in a cement blend with a 30 wt.% replacement level, almost 94 % of metakaolin is consumed compared to 37 % for calcined montmorillonite.

Overall, based on the present results, it is evident that reactive, calcined clays when blended with a white Portland cement significantly modify the nanostructure of the formed C-S-H phase. Specifically, $Al(OH)_4^-$ ions released from the structure of the dehydroxylated clays enter the bridging sites of the silicate dreierketten structure of the C-S-H which increases the mean alumino-silicate chain lengths as well as the Al/Si ratio for the C-S-H phases. This modified C-A-S-H type structure has a lower Ca/Si ratio and it may have a positive impact in reinforcing the blended cement system against deleterious attacks from sulfate and chloride ions in harsh environments.

Calcined clays can be of great potential in developing economies where large deposits of these naturally occurring clays are present. A better understanding of the chemical and physical properties of clays and their calcination processes, including (a) optimal calcination temperatures for various clay minerals, (b) dependence of pozzolanic reactivity on the structure of calcined clays, (c) dissolution kinetics for the calcined clay,

and (d) behavior of calcined clays in blended cement systems, is needed to ensure a promising future.

4. Conclusions

The Al/Si ratio and mean alumino-silicate chain length of the C-S-H phase formed in cement –metakaolin blends increase with increasing concentration of metakaolin in the system. In terms of comparison of calcination processes, it is found that flash calcination results in improved early-age reactivity of the flash calcined metakaolin as compared to conventional soak-calcined metakaolin. Finally, the behavior of calcined montmorillonite is found to be similar to that of calcined kaolinite in terms of its impact on the C-S-H nanostructure, although it is less reactive in nature. Overall, the addition of calcined clays to a Portland cement results in significant nanoscale changes in the formed C-S-H structure which have implications on the performance of the system.

Acknowledgements

The Danish National Advanced Technology Foundation is acknowledged for the financial support to the SCM project. The staff at FLSmidth R&D Centre Dania, Mariager, Denmark, in particular M. Moesgaard and L. L. Køhler, are acknowledged for taking part in the studies of the flash calcined metakaolin and for providing facilities for gas-suspension flash calcination and for the mortar experi-ments on these samples.

References

[1] B. Lothenbach, K. Scrivener and H.D. Hooton, *Supplementary cementitious material*s, Cement and Concrete Research (2011) 41, pp. 1144 – 1256.

[2] K. Scrivener, A. Favier (Eds.) *Calcined clays for sustainable concrete – Proceedings of the 1st International conference on calcined clays for sustainable concrete*, Springer, 2015.

[3] J. Ambroise, M. Murat, J. Péra, *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions*, Cement and Concrete Research (1985) 15, pp. 261 – 268.

[4] B.B. Sabir, S. Wild and J. Bai, *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*, Cement and Concrete Composites (2001) 23, pp. 441–454.

[5] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects,* Cement and Concrete Research (1995) 25, pp. 1691 – 1702.

[6] R. Fernandez, F. Martirena, K. L. Scrivener, *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite.* Cement and Concrete Research, (2011) 41, pp. 113 – 122.

[7] N. Garg, J. Skibsted, *Thermal activation of a pure montmorillonite clay and its reactivity in cementitious systems*, The Journal of Physical Chemistry C, (2014) 118, 11464 – 11477.

[8] Z. Dai, T. T. Tran, J. Skibsted, *Aluminum incorporation in the C–S–H phase of white Portland cement – metakaolin blends studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, Journal of the American Ceramic Society (2014) 97, pp. 2662 – 2671

[9] K. E. Rasmussen, M. Moesgaard, L. L. Køhler, T. T. Tran, J. Skibsted, *Comparison of the reactivity for flash and soak calcined metakaolin in Portland cement blends*, (Manuscript in preparation).

[10] I. G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, *The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase*, Cement and Concrete Research (1994) 24, pp. 813 – 829.

[11] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, Cement and Concrete Research (2004) 34, pp. 857 – 868.

[12] Richardson I. G., Groves G. W., 1997. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *Journal of Materials Science*, 32, pp. 4793 – 4802.

[13] T.F. Sevelsted, J. Skibsted, *Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, Cement and Concrete Research, 71 (2015), pp. 56-65.

[14] W. Kunther, Z. Dai, J. Skibsted, *Modeling the hydration of metakaolin blended cements based on hydration kinetics obtained by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, (Manuscript in preparation).

[15] S. Salvador, *Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products,* Cement and Concrete Research, 25, pp. 102 – 112.

[16] C. A. Love, I. G. Richardson, A. R. Brough, *Composition and structure of C-S-H in white Portland cement–20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C.* Cement and Concrete Research (2007) 37, pp. 109 – 117.

[17] N. Garg, J. Skibsted, *Pozzolanic reactivity of an interstratified illite/smectite (70/30) clay,* Cement and Concrete Research (manuscript submitted).

[18] N. Garg, J. Skibsted, *Dissolution kinetics of calcined kaolinite and montmorillonite at high pH,* (manuscript in preparation).

Authors:

Jørgen Skibsted, jskib@chem.au.dk
Aarhus University, Department of Chemistry and Chemistry and
Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
Langelandsgade 140
DK-8000 Aarhus C, Denmark

Zhuo Dai, zhuodai@inano.au.dk
Aarhus University, Department of Chemistry and Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
Langelandsgade 140
DK-8000 Aarhus C, Denmark

Kasper Enemark-Rasmussen, keras@kemi.au.dk
Aarhus University, Department of Chemistry and Chemistry and
Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
Langelandsgade 140
DK-8000 Aarhus C, Denmark

Nishant Garg, ngarg@chem.au.dk
Aarhus University, Department of Chemistry and Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
Langelandsgade 140
DK-8000 Aarhus C, Denmark

Wolfgang Dienemann, Mohsen Ben Haha

Belite Calcium sulfoaluminate Ternesite (BCT) - a new alternative binder concept

1. Indroduction

Due to the high volumes used, cement is a significant contributor to global CO_2 emissions. Around 5% of all man-made CO_2 emissions derive from the production of Portland clinker, the main constituent of cement [1].
According to Cembureau [2], the global cement production amounted to 3.6 bn tons in 2011 and volumes are expected to rise substantially in the coming decades. As this would result in a further increase of CO_2 emissions, big pressure is on the industry to reduce their emissions levels. However, there are limitations due to the limited availability of high quality slags or fly ashes and the reduced early strength typically associated with lower clinker factors and the performances of some composite cements.
In an effort to further reduce their CO_2 emission, cement industries have substantially investigated the development of new eco-friendly materials and technologies potentially using by-products of other industries. During the last three decades, advances in research were done in the combination of the well-established CSA cement technology with belite and ferrite [3-5]. This aims at combining the rapid early strength development of CSA cement with the durability of calcium-silicate-hydrate binders utilizing belite, the slowly reacting phase of OPC.
Of the various materials & techniques investigated by different researchers, high belite calcium sulfoaluminate type cements (CSA) are believed to be one of the most promising concepts. Typically marl or clayish limestone and clays are abundant in quarries of cement plants and can be used for CSA clinker production. Thereby SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 and to a lower extent MgO, and other oxides are present. SO_3 sources are introduced into the system during the clinkering process. Consequently, besides, ye'elimite ($C_4A_3\bar{S}$), a higher amount of e.g. belite (C_2S) and ferrite (C_4AF) as well as of other clinker phases occurs in CSA production. It has been proven since decades that CSA cements combining ye'elimite with belite (di-calcium silicate) might be advantageous [3] for the development of a sustainable binder. The ye'elimite reaction is responsible for the early strength, while belite hydration leads as a first step to the consumption of $Al(OH)_3$ to form e.g. strätlingite(C_2ASH_x). Further belite reaction allows the formation of calcium silicate hydrates and portlandite, which allows the formulation of more durable binder systems.
However, many parameters and factors influencing the performance of CSA type cements like e.g. the clinker formation and composition, the kinetics of the hydration reactions and the microstructure development, etc., are not yet fully understood and still topic of intense research.
Finally, ternesite is often present in calcium sulfoaluminate clinkers. A previously reported comparative study [6] describes that the cements containing ternesite show rapid setting and stiffening in contact with water. Nevertheless, various research groups reported that this phase is only slightly reactive at later ages of hydration or even inert.
This research program laid the foundation for the proof of the reactivity of ternesite in the presence of alumina in pore solution. This discovery forms the core of a new

innovative low-carbon clinker technology: belite-calcium sulfoaluminate-ternesite (BCT). BCT technology combines the early age strength contribution of calcium-sulfoaluminate (CSA) cements with the durability of belite cements and whereby ternesite in this system bridges the reactivity gap between the very fast aluminates reaction and the late strength contribution of belite.

2. BCT concept and ternesite reactivity

The key clinker phase that determines the characteristics of CSA cement is ye'elimite. Its production in high concentration would require the use of high purity limestone, bauxite and anhydrite. Since, bauxite, anhydrite and gypsum are normally quite expensive, more cost and resource efficient raw mix designs are needed to make CSA cement production economically feasible.
Since the 1990s a lot of research has been conducted to investigate thermodynamic phase stabilities, hydration processes, microstructure and properties in this field of calcium sulfoaluminate type cements (CSA) where, higher belite (C_2S) amount, ferrite (C_4AF) and other clinker phases occur e.g. [4,5,7].
To utilize BCT cements, where ternesite is also present besides the components mentioned above, in standard ready-mix concrete for structural applications, it is important to master the workability and durability performances of these new cements. But also costs, especially for raw materials must be kept under control to enable widespread commercialization as a mass product. A suitable BCT for such applications should contain belite as main phase. In addition ye'elimite, ternesite and possibly ferrite should be present to assure adequate performances evolution.

2.1. Raw materials for BCT clinker production

Limited (local) availability of bauxite and of sulfur bearing raw materials and high market prices would result in high production costs. However, the suitability of a wide range of raw materials to provide the necessary chemical components for the production of the clinker has been proven [8,9]. Due to their nature as being an inorganic waste or by-product of other industrial processes, and their globally widespread availability, these materials have the potential to economically and ecologically replace to a large extent the scarce primary raw materials. A variety of limestone, fly ash and slag qualities [Tab. 1] has been tested in various BCT raw mix designs for high, medium and low ye'elimite / belite ratios [Tab. 2] after [9]. It is obvious that depending on the targeted clinker mineralogy and raw material chemistry, industrial by-products can replace natural raw materials to a large extent.

Tab.1:
Example of chemical composition of used raw materials for clinkering (L: limestone, FA: fly ash, $C\bar{S}$:: anhydrite)

	L1	L2	FA1	FA2	FA3	C$
LoI	38.5	43.1	3.5	0.1	2.8	4.6
SiO2	9.8	1.5	35.7	45.6	47.3	4.2
Al2O3	3.8	0.4	21.8	20.6	27.7	1.4
TiO2	0.1	0.0	1.2	0.7	1.4	0.0
MnO	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
Fe2O3	1.4	0.2	6.2	8.2	6.3	0.4
CaO	43.6	54.5	25.8	19.3	7.8	37.4

MgO	1.0	0.2	1.3	2.2	2.3	1.8
K2O	1.1	0.0	0.1	1.6	1.5	0.3
Na2O	0.1	0.0	0.1	0.3	0.6	0.1
SO3	0.3	0.0	4.0	1.1	0.3	49.8
P2O5	0.0	0.0	0.2	0.2	1.8	0.0

Tab.2:
Example of raw mix designs achieving ye'elimite/belite (20/60)

	BCT1	BCT2	BCT3	BCT4	BCT5
L1			69.0	65.8	
L2	54.3	40.6			59.1
FA1		49.8		21.0	
FA2	30.5		16.0		
FA3					28.3
$C\bar{S}$	11.7	9.5	11.5	11.3	11.9
$Al(OH)_3$	3.5	0.1	3.5	1.9	0.8

2.2. Clinker formation and composition

Two main aspects determine the mineralogical phases and structure of BCT clinker – the chemical composition of the raw mix and the clinkering procedure. Depending on the chemical composition clinkering requires temperatures above 1200°C, most preferably 1250°C to 1300°C, where the raw meal is converted by solid-solid and solid-melt reactions to form clinker. These temperatures are significantly lower than the burning temperature of 1450°C necessary for OPC clinker.
In contrast to OPC, but also "standard" CSA cement technology, where rapid cooling is a prerequisite to achieve high clinker reactivity, BCT clinker requires a slower cooling or a respective long residence time in the kiln after sintering as the formation of ternesite occurs in the temperature range between 950°C and 1200°C. This is practically the major technological difference to conventional OPC burning.
The CaO content in BCT clinker can vary between 40 and 55%. The silicate module, i.e. SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3), is decisive for the relationship between early strength development and final strength. Indeed, this module coupled to the SO_3 content will define the ratio of ye'elimite + ferrite / Belite + ternesite. The higher the ratio, the higher the early strength is.
The formation of one mole ternesite ($C_5S_2\bar{S}$) consumes two moles C_2S plus one mole $C\bar{S}$. Iron, present in BCT clinker, can occur mainly in two phase classes, ferrites (C_4AF and C_2F) and solid solutions of ye'elimite. When incorporated in ye'elimite to a larger degree it seems to modify its crystallographic structure from orthorhombic to cubic [8, 9].
In most of the trials, the formation of alkali sulfates like e.g calcium-langbeinite ($C_2K\bar{S}_3$) was observed. However, the exact role of alkalis in the BCT system is not yet fully understood and requires further investigations.

2.3. The reactivity of ternesite

The clinker phase ternesite, known as component of kiln and pre-heater coatings [10,11] which in the literature was described to be practically unreactive showed

hydraulic reactivity under certain conditions. In the presence of soluble $Al(OH)_3$, ternesite shows a higher dissolution rate [12] and thus reactivity than other silicate phase even with additional sulphate (see Fig. 1 and Fig. 2)

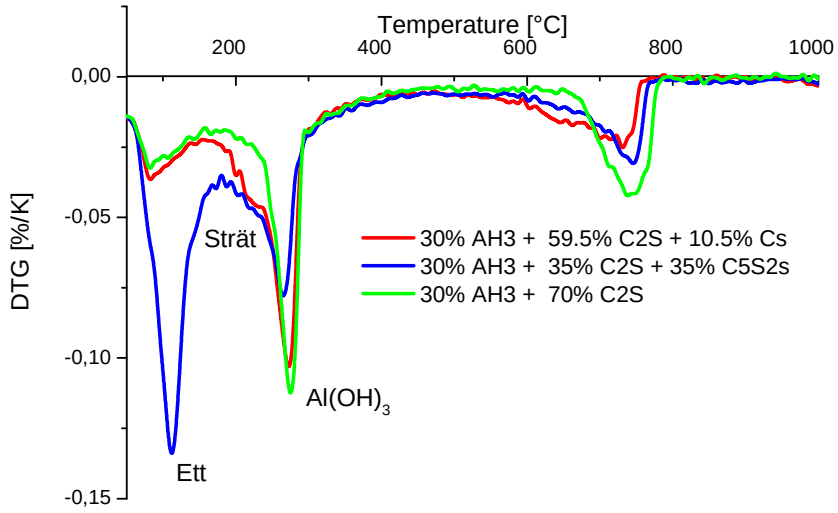


Fig.1. Consumption of Al(OH)3 and formation of Ettringite and strätlingite by belite-ternesite, belite and belite-anhydrite mixes (W/C=0.5)

The first 24 hours of BCT hydration are dominated by the reaction of ye'elimite with anhydrite forming ettringite.

$$\text{ye'elimite} + \text{sulphate source} + \text{water} \rightarrow \text{ettringite} + \text{aluminium hydroxide}$$

Once the easy soluble sulfate source is depleted the remaining aluminate phases – ye'elimite but also ferrite – continue to dissolve and react with the sulfate released from ternesite thus forming extra ettringite and monosulfate. The dissolution of ternesite is accompanied with the release of a highly reactive calcium silicate phase that consumes $Al(OH)_3$ to form strätlingite and thus actively contributing to the hydration and strength development.

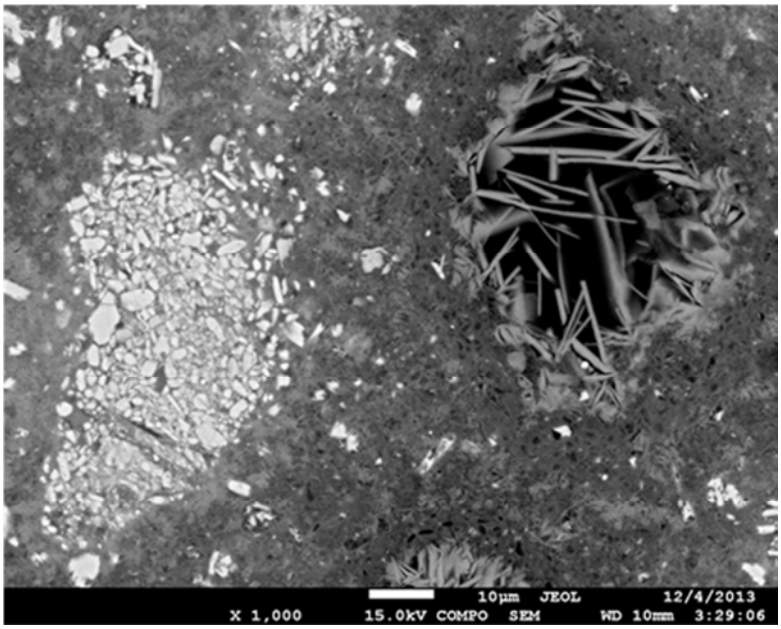


Fig. 2. SEM image of hydrated ternesite in a mixture of 70% ternesite and 30% amorphous Al(OH)3 (W/B ratio =0. 5)

In a BCT system the formation of ettringite is already starting in the first day of hydration and is enhanced after 2 days. After 7 days more ternesite than belite is consumed. Also, the ferrite phase in BCT cement is more reactive than known from OPC systems (see Fig. 3 and Fig.4).

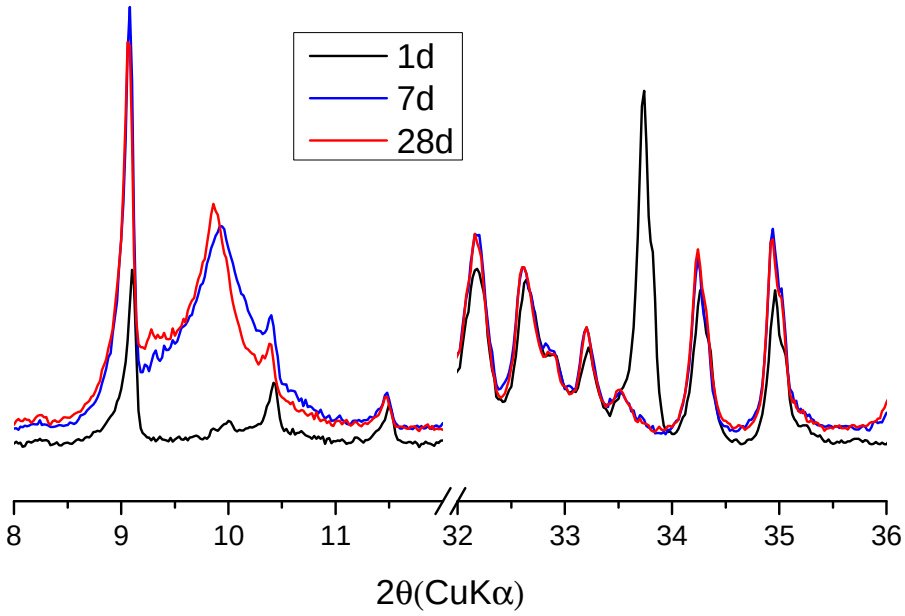


Fig. 3. X-ray diffractograms of hydrating BCT clinker at 1, 7 and 28 days showing the consumption of ternesite (2θ=10.5), the persistence of belite (2θ=32.16 and 32.64) and the formation of ettringite (2θ=9.08)

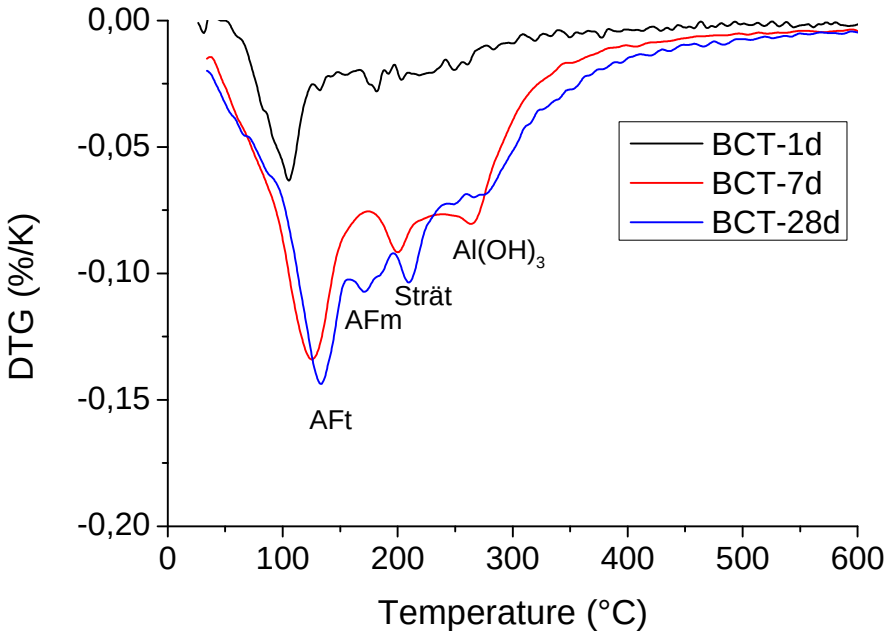


Fig. 4. Differential thermogravimetric analysis of hydrated BCT at different studied ages

Once substantial volume of belite is consumed, the final hydrates assemblage is not anymore purely based on ettringite but instead mainly on C-(A)-S-H, AFt and AFm phases and traces of portlandite. The hydrated phases therefore are very similar to that of composite OPC systems (see Fig. 5).

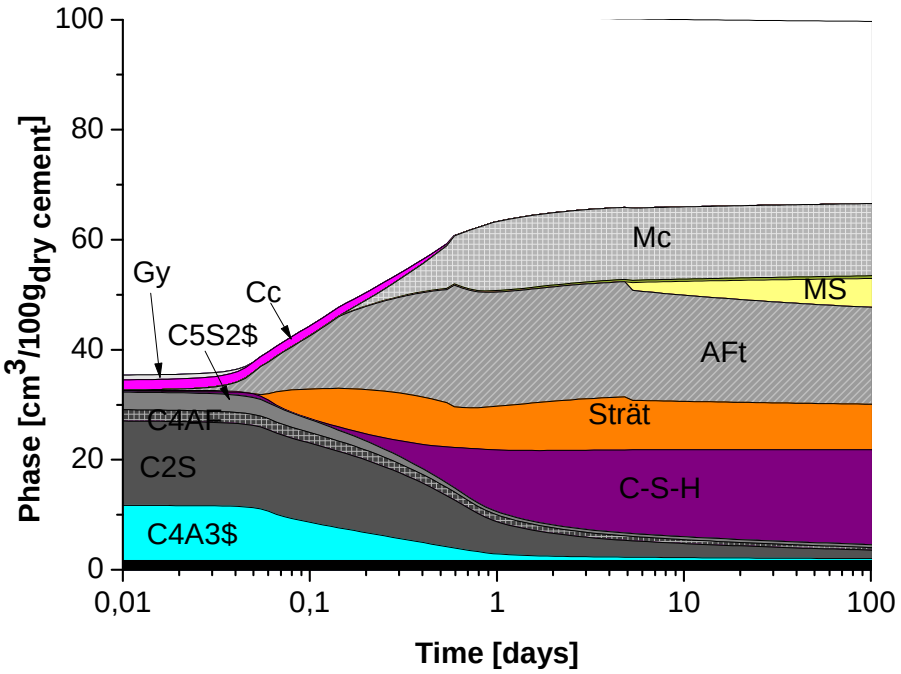


Fig. 5. Thermodynamic calculation of hydrates assemblage of hydrated BCT clinker with additional sulphate and limestone up to 100 days.

3. CSA hydration and effect of belite

In this part, we present the effect of the belite content on the kinetics and hydrates assemblages of CSA cements. For this purpose, three CSA clinker with different Ye'elimite/Belite contents H1 (60/20), M1 (40/40), L1 (20/60)) have been synthesized (~350-400g) as follows:

- Clinkering in a laboratory furnace for 1h at 1250°C
- Cooling (in oven for ~45min) to 850°C before removal and rapid quenching at air,

A full hydration study was performed on the synthesized CSA systems to understand the reaction mechanisms. The raw mix composition as well as the quantitative clinker composition is given in Tab. 3. Anhydrite was added to the ground clinker to form the final cement. The amount of anhydrite was proportional to the amount of Ye'elimite in the clinker H1, M1 and L1. The quantitative cement mineralogy is given in Tab. 4. Samples with different water to binder ratios of 0.72, 0.62 and 0.52 for the H1, M1 and L1, respectively, were prepared, poured into plastic vessels and hydrated under sealed conditions. The hydration was stopped by solvent exchange (isopropanol). The samples were ground (< 0.063 mm). The changes in phase composition upon hydration were followed by X-ray diffraction (XRD). The dissolution kinetics of $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF, C_2S and anhydrite (consumption of reactive phases) were determined quantitatively using the Rietveld approach and corrected to the amount of bound water to get a consistent quantification of unhydrated cement and crystalline hydrate phases.

Tab.3:
Mixture proportions for the clinkering trials

		Mix 1 (H1)	Mix 2 (M1)	Mix 4 (L1)
Limestone	%	37.35	48.37	54.92
Fly ash		16.35	20.13	30.94
Anhydrite		12.77	10.67	6.80
Al(OH)3		33.53	20.85	8.25

Tab.4:
Mineralogical composition of the investigated cements

	Name	Mix 1 (H1)	Mix 2 (M1)	Mix 4 (L1)
Ye'elimite-	$Ca_4Al_6O_{12}SO_4$	55.9	42.7	24.4
∑C2S		23.5	39.4	56.0
Ferrite - C_4AF	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	--	5.7	7.5
Periclase	MgO	1.2	1.0	1.0
Quartz	SiO_2	0.2	0.2	0.1
Anhydrite	$CaSO_4$	15.5	8.6	4.8
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.8	0.5	0.4
Augite	$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$	2.2	2.0	1.4
Gehlenite - C_2AS	$Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$	--	--	4.4
Sum		100.0	100.0	100.0

3.1. Hydration kinetics

The specific heat of hydration of the three synthesized CSA cement pastes is shown in Fig. 6. After one day of reaction already, the respective weight loss of the samples (not shown here) is 29% (H1), 25% (M1) and 16% (L1). Almost 83% (H1), 62% (M1) and 59% (L1) of reactive phases are consumed within the first 28 days (QXRD); however it must be considered that:

(I) Formed Al(OH)3 (+/- iron hydroxides) may slow down the silicates dissolution and probably delays the reaction;

(II) Significant amount of the available water is already bound in AFt and AFm phases and/or gel pores; this most probably leads to a diffusion controlled reaction as the microstructure is well developed and most of the unhydrated phases are covered with hydrates.

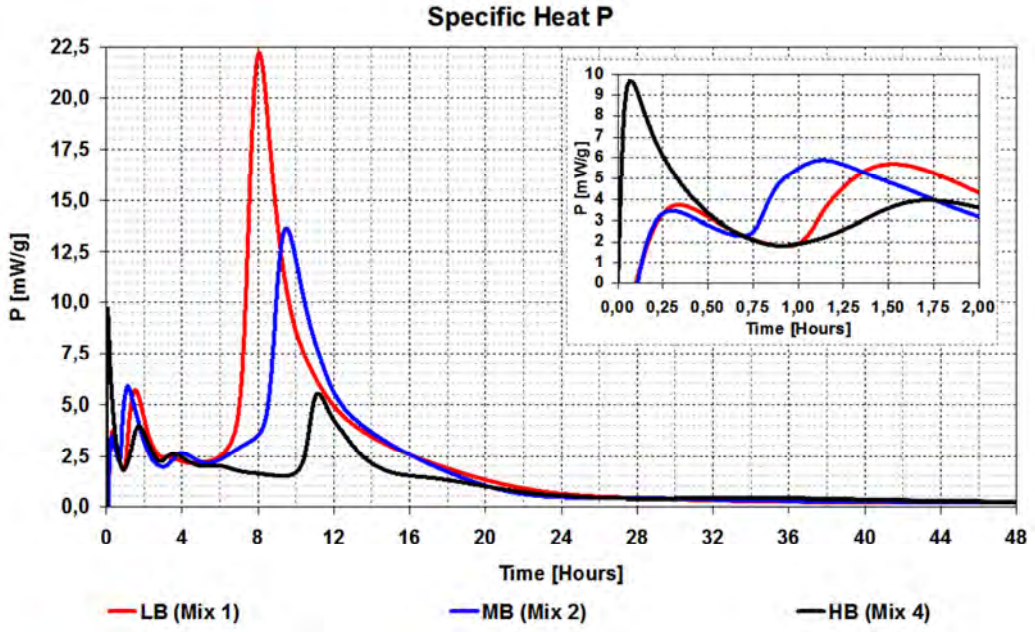


Fig. 6. Specific heat of hydration for low belite (LB), middle belite (MB)and high Belite (HB)content CSA cement

3.2. Hydrates assemblage

The changes of the solid phase compositions with ongoing hydration were determined by QXRD and TGA analysis. In all samples, ranging from high to low Ye'elimite content, the reaction of $C_4A_3\overline{S}$ and $C\overline{S}$ starts within the first hour and nearly all of the $C_4A_3\overline{S}$ is consumed within the first two days of hydration.

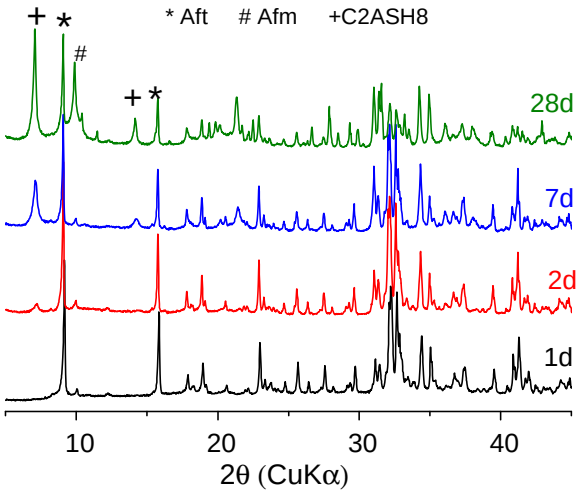


Fig. 7. XRD pf low Ye'elimite (L1) cement paste and at the different studied ages

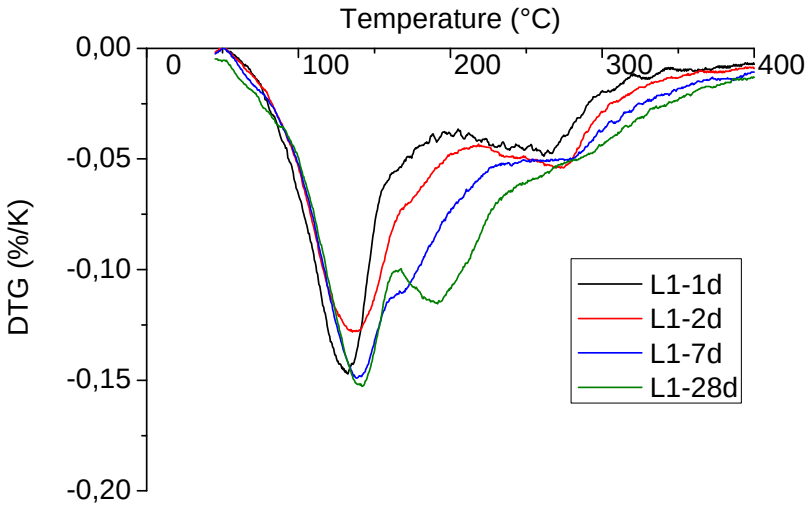


Fig. 8. DTG of low Ye'elimite (L1) cement paste and at the different studied ages

During the first hours, the main crystalline hydrate formed is ettringite. When the formation of ettringite is almost completed, first traces of AFm (mainly monosulfate) are detectable. The monophase formation increases over time in expense of ettringite. After 2 days, first traces of strätlingite (C_2ASH_8) are present, from the reaction of belite with (amorphous) aluminium hydroxide. Its amount increases significantly up to 28 days. The crystalline phase assemblage consists of the following hydrate phases AFt, AFm (mainly strätlingite and monosulfate, only traces of monocarbonate) and traces of hydrotalcite-type mineral ($[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]\bullet[zH_2O]$) as a result from the reaction of MgO and aluminium hydroxide. Additionally, non-reacted clinker phases and some non-reacted traces of $C_4A_3\bar{S}$, $C\bar{S}$ and inert phases can be detected. It can be assumed that $Al(OH)_3$ occurs as an amorphous form since it is not detected by XRD but after 28 days

of hydration in high Ye'elimite samples, crystalline gibbsite is observed by XRD data. The higher belite content is the faster is the consumption of Al(OH)3 and the closest is the hydrates assemblage to hydrated OPC at later ages.

4. BCT Mortars performance

4.1. Contribution of ternesite

Some experiments were performed to investigate whether the effect of ternesite on the hydration of traditional CSA clinker is only physical (additional nucleation sites and higher effective water to cement ratio) or whether there is also a chemical effect. Around 15% of clinker with high (40 %) aluminate content was replaced by ternesite with similar particle size distribution. This BCT cement was compared to a standard CSA clinker whereby the ye'elimite and aluminate phases content in both systems was almost the same. The final clinker chemical and phase composition for both systems is given in Tab. 5.
The compressive strength evolution of these two clinkers is given in Fig. 9. After 2 days of hydration, the compressive strengths of the two mortars are similar. But the Ternesite presence results in a significant increase of the 7 and 28 days compressive strength in the BCT clinker. Finally, the compressive strength at 28 days is higher by about 16MPa for these samples when compared to the CSA clinker.
Once the main aluminate reaction (2 days) is completed, the ternesite starts to react with the $Al(OH)_4^-$ available in the pore solution and contributes to further strength development.

Tab.5:
Chemical and phase composition of the compared clinkers

	CSA	BCT
SiO_2	17,3	18,1
Al_2O_3	13,3	16,7
TiO_2	0,8	0,8
MnO	0,1	0,1
Fe_2O_3	5,2	2
CaO	51,6	51,4
MgO	2,8	1,2
K_2O	0,4	0,5
Na_2O	0,1	0,1
SO_3	8,1	8,8
$P2O_5$	0,1	0,2
C_2S	55	50
$C_5S_2\bar{S}$	--	11
$C_4A_3\bar{S}$	24	28
$C\bar{S}$	3	0
C_4AF	10	3
minors	8	8

The reaction of ternesite between 2 and 7 days partially depleted the pore solution with respect to $Al(OH)_4^-$. This partial depletion of $Al(OH)_4^-$contributes to enhance the reaction of the belite and thus the further increase of the strength in the studied BCT clinker between 7 and 28 fays. Indeed, several authors agree that there is a delay of belite hydration because of the retardation of calcium silicates reactions in presence of high alumina in the solution [13-16]. This delay may result in poor strength but the strength development may be enhanced through addition of calcium sulfate or – like in the actual example – presence of ternesite which increases and/or stabilizes the amount of ettringite and consumes partially the additional aluminates via the released calcium silicates to form strätlingite.

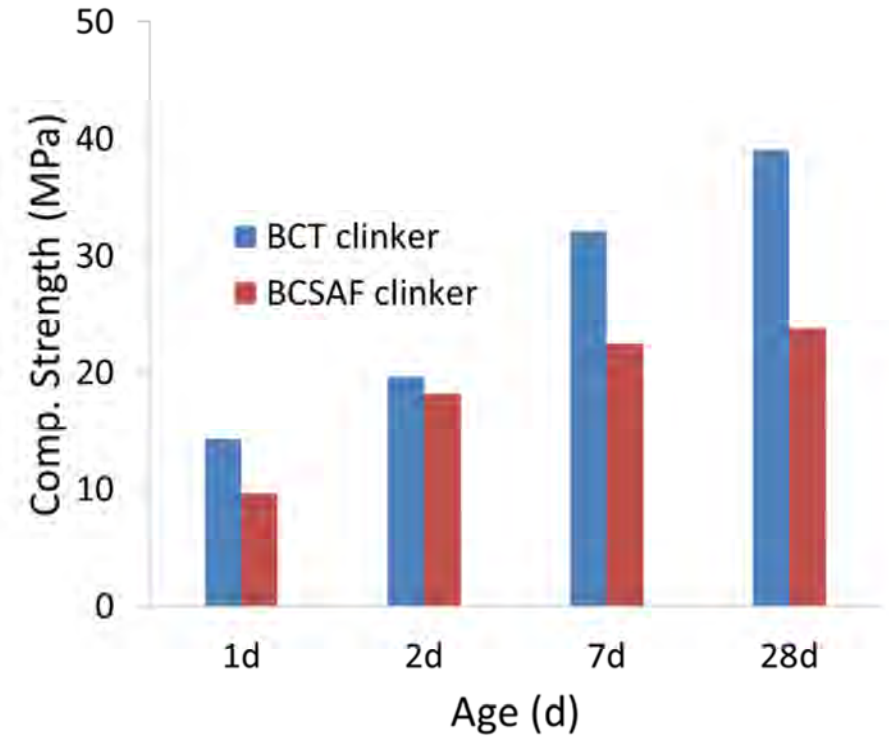


Fig. 9. Strength development of BCT samples compared to usual CSA cement

4.2. Sulfate and retarder effects on CSA cement performances

To study the effect of sulfate and retarder additions on the performances of CSA cements, the clinker produced during the plant trial was used. The clinker was ground in the laboratory mill and homogenized with ground anhydrite (AH) for 1h. Typically, the AH content of 0, 4, 7 and 10 wt.-% of cement was tested.
Compressive strength testing was performed in a µ-mortar composed of ISS1 sand, cement and water in mass ratio of 3:2:1 respectively. Retarders (borax) were pre-dissolved in the mixing water and were not counted as a solid part of the binder. Silicon forms were filled with mortar and 2x2x2 cm3 mortar cubes were produced. After 1 day, the samples were demoulded and stored at RH > 95% and T = 20°C. The compressive strength of 3 samples (cubes) was tested for one date in a standard mortar press. The compressive strength was tested after 1, 2, 7, 28 and 90 days. The loading rate of 0.4 kN/s was used. The results are presented in Fig. 10.

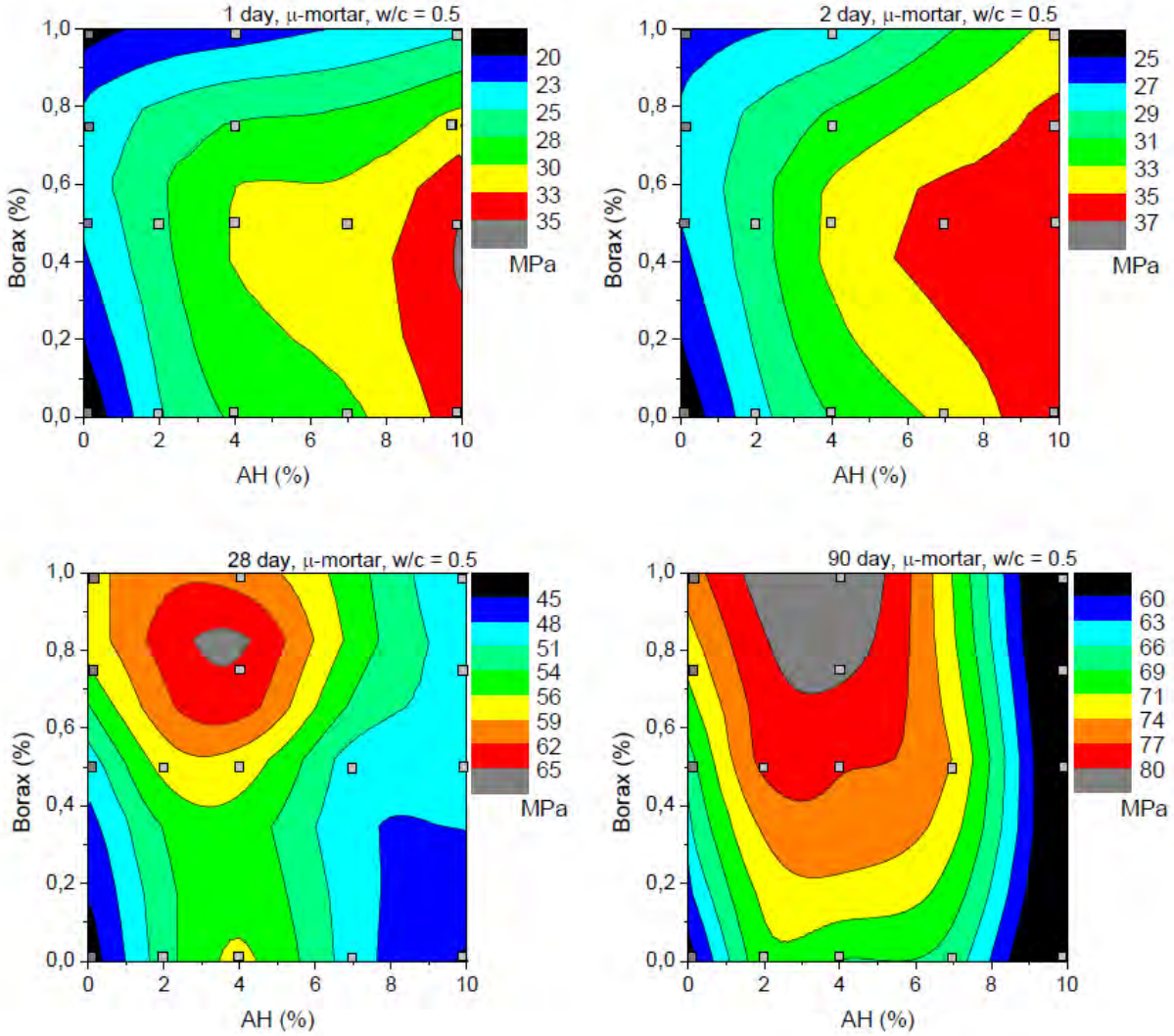


Fig. 10. Effect of anhydrite and borax dosage on the evolution of the compressive strength. The grey squares depict the measurement points

The optimal composition of the BCT cement, with respect to the compressive strength, is changing depending on the targeted measurement time:

- For the early compressive strength, the higher the content of anhydrite, the better is the compressive strength. The borax content should be 0.5 % (within the investigated composition ranges),
- For the later hydration time, the optimal anhydrite content is close to 4 % and borax close to 0.75 %, i.e. the optimal sulfate content decreases and borax content increases.

The evolution of the compressive strength of the CSA-type cement can be modified in broad range by changing the anhydrite and borax content, without changing the finesses of the cement clinker.

To conclude, the strength development of BCT cement could be influenced by (1) the ratio of ye'elimite / belite, (2) the clinker / cement (e.g. sulfate type and amount) composition and fineness and (3) the addition of limestone or other cementitious

materials like slag, fly ash or other industrial by-products. Clinker replacement by these materials would result in a further reduction of the CO2 footprint of BCT.
Using proper retarder solution, BCT cements showed good workability and volume stability of mortars, the possibility to further increase the (final) strength level and improve durability. The further optimization of BCT performance should lead to the potential of a widespread use in structural applications enabling the replacement of OPC based solutions.

5. BCT Concrete performance

5.1. Autogeneous shrinkage

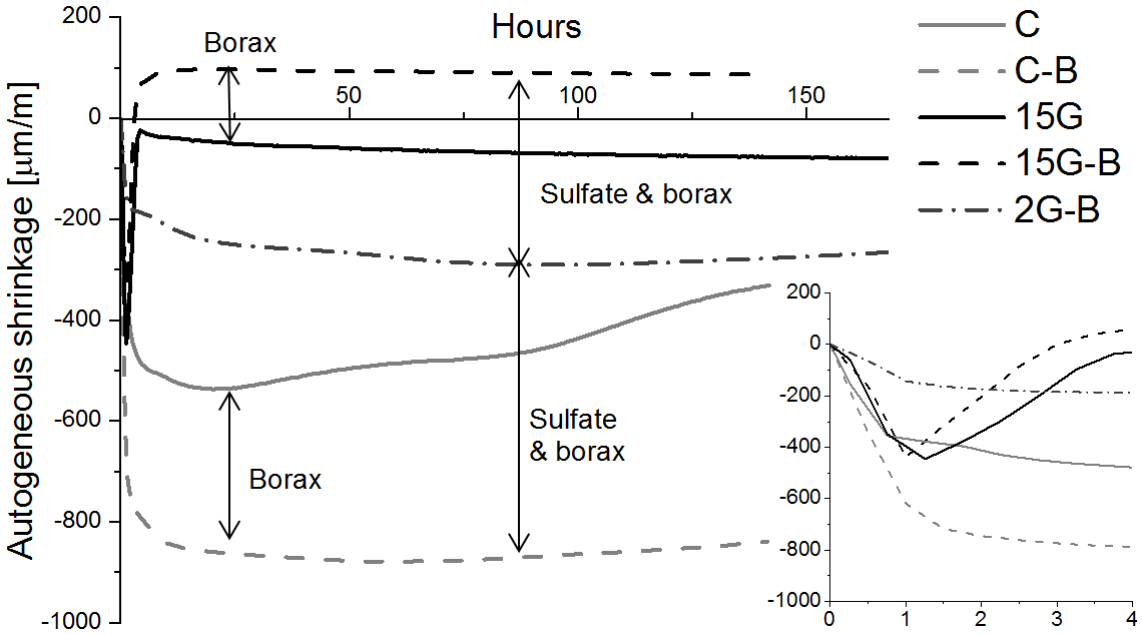


Fig. 11. Autogeneous shrinkage of cements with different sulfate levels (15G = 15 % of gypsum etc.) and with (-B) and without borax.

During the sulfate optimization, the autogeneous shrinkage of the BCT mortars was measured. It was found out that the sulfate level have a significant effect on the autogeneous shrinkage. The key results are presented in Fig. 11:
All cements start to shrink rapidly right after placing and measurement start, i.e. in the fresh state. Indeed, after and during setting, the shrinkage behavior depends on the sulfate level:

- Pure hydrated clinker continues to shrink at a gradually reduced rate
- Cements with added sulfate start to expand and the initial shrinkage is reduced/compensated/over-compensated depending on the sulfate content.

5.2. Drying shrinkage

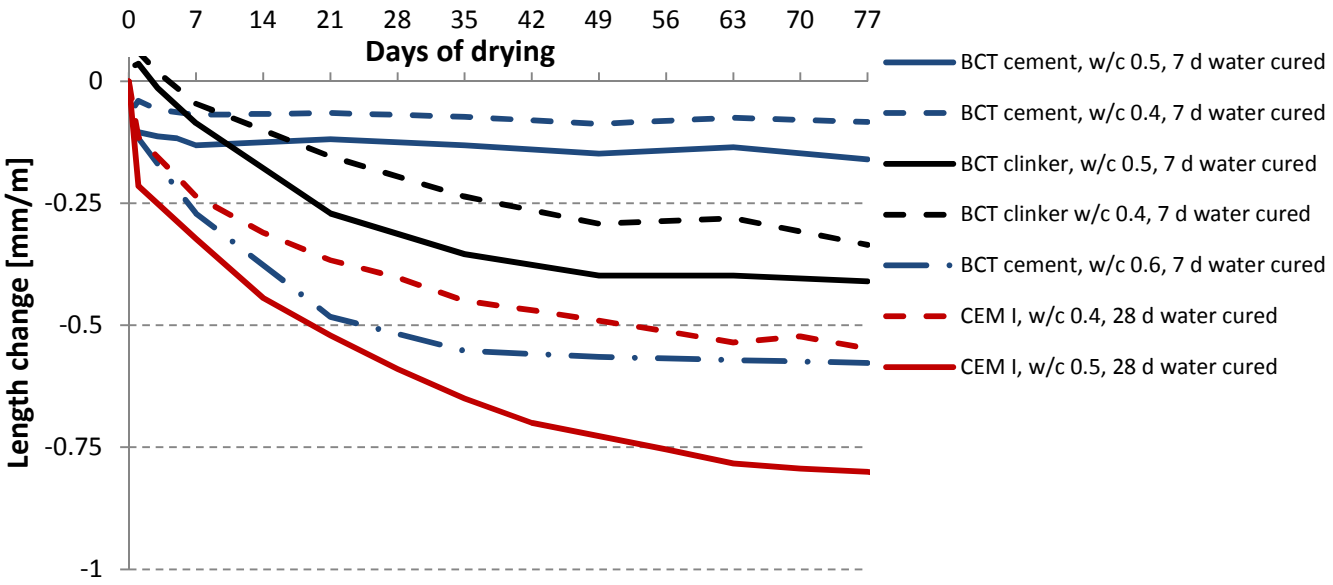


Fig. 12. Drying shrinkage of samples stored at 50 % RH. The zero point of the BCT cements corresponds to the length at demoulding. CEM I samples cured for 28 days are added for a comparison.

The drying shrinkage behaviour of BCT cements is comparable to (or lower) than that of OPC-based cements (Fig. 12).
The industrial clinker and cement was used to produce standard mortar prisms. Three w/c ratios – 0.4, 0.5 and 0.6 (cement only) – were tested. Prisms were cured until 7 days under water and exposed to 50 % Relative Humidity (RH) and 20 ºC afterwards. The evolution of the length change upon drying is shown in Figure 7. The zero point of BCT cements corresponds to the length at demoulding. CEM I samples cured for 28 days are added for a comparison.
As can be seen, the drying shrinkage of BCT clinker is comparable to or better than the drying shrinkage of CEM I samples. Note, however, that the paste volume of the CEM I samples prepared at w/c of 0.4 was higher than that of the BCT clinker at the identical w/c.
BCT cement shows a significantly lower shrinkage at w/c of 0.4 and 0.5 than the CEM I samples at w/c=0.4. The sample at w/c of 0.6 shrinks significantly more – its shrinkage after 77 days is comparable to that of CEM I at w/c ratio of 0.4.

5.3. Carbonation resistance

The depth of carbonation was measured by the phenolphthalein indicator on concrete samples stored at 20 ºC, 65 % RH and exposed to natural CO2 concentration. The measured depths as well as the rates of carbonation are presented in Tab. 6. Carbonation rates were calculated assuming the total depth of carbonation at a given time and the square root dependency of the depth on time.

Tab.6:
Carbonation depths and carbonation rates of BCT concretes.

w/c	depth of carbonation [mm] after					Rate of carbonation [mm/y$^{0.5}$] based on carbonation after				
	28 d	56 d	91 d	182 d	364 d	28 d	56 d	91 d	182 d	364 d

0.43	0	0	0	0	0					
0.53	0	0	0	4	4				5.66	4
0.63	0	0	5	8	9			10.0	11.3	9.0

The carbonation resistance of BCT concrete is comparable to the carbonation resistance of OPC- and Portland-composite cement-based concretes of comparable strengths. Field results showed as well carbonation rate similar to those observed in OPC systems (Fig. 13).

Fig. 13. The low carbonation layer observed in a drilled core extracted from a BCT baseplate concrete after one year of exposure.

6. Outlook

The primary barriers to effective environmental and health policies are neither the lack of evidence nor lack of knowledge, but are rather, economic, institutional, political and social.

Loyalty to traditional ordinary Portland cement products is a common value among consumers. When faced with comparable products at similar prices, many people will base their purchasing decision on whether or not they have experienced the products previously. Standardization challenges that represent a problem for structural application use of the product can be solved by developing new standards and/or adapt existing standards.

This is even truer for the proof of durability. Again here the similarities to OPC will help in developing and understanding the key parameters that determine the long-term performance of BCT concrete. But still the prove of the durability in lab test but more importantly under practical conditions will take several years. Only then could an approval or even standardization be expected that would ultimately allow the use of BCT concrete in structural applications.

With the detection of ternesite as a reactive clinker phase and subsequently the development of BCT clinker and cement the foundations have been laid for a new low-carbon cement technology. But it will require patience and endurance to bring this promising concept to market maturity.
The economic viability of BCT based products strongly increases with increasing CO_2 emission costs. Given the growing pressure of reducing CO_2 emissions and the increasing scarcity (and costs) of fossil energy and primary raw materials, a market share of few percent is expected on a mid-term horizon. This depends of course on the evolution of CO_2 emission costs and on other non-technical factors such as (local) availability and prices of (alternative) raw materials, implementation of standards and on (future) market acceptance.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge IBU-tec for facilitating the cooperation and the technical support during BCT semi-industrial production trials; Frank Bullerjahn, Maciej Zajac, Jan Skocek and Kai Wortmann for their helpful discussions and conduction of the experimental setup and the results; Sigrun Kjær Bremseth and Knut Kjellsen from Norcem research and development team for the excellent preparation of the polished SEM samples.

REFERENCES

1. WBCSD. (2013). Sustainability Benefits of Concrete. Retrieved 06 06, 2013, from http://www.wbcsdcement.org/index.php/about-cement/benefits-of-concrete
2. Cembureau. (2011). Key Facts & Figures Cement. Retrieved 06 06, 2013, from http://www.cembureau.be/sites/default/files/documents/World%20cement%20production-by%20region%202011.pdf
3. Mehta, P. K.: Investigations on energy-saving cements. World cement technology 11 (1980), no. 5, pp. 166-177.
4. Gartner, E.: Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements. Cement and Concrete Research 34 (2004), no. 9, pp. 1489–1498.
5. Choi, S-H.: Early hydration of modified belite cement prepared by adding borax. The Korean Journal of Ceramics 2 (1996), no. 3, pp. 147-151.
6. Sherman N., Beretka J., Santoro L., Valenti G. L., Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate, Cement and Concrete Research,.25(1995), 113-126
7. B. Touzo, K. L. Scrivener, F. P. Glasser, Phase compositions and equilibria in the CaO–Al2O3–Fe2O3–SO3 system, for assemblages containing ye'elimite and ferrite Ca2(Al,Fe)O5, Cement and Concrete Research 54 (2013) 77–86
8. Bullerjahn, F., Schmitt, D., Ben Haha, M., Effect of raw mix design and clinkering procedure on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulfoaluminate ferrite clinker. accepted in Cement and Concrete Research.
9. Bullerjahn, F., Zajac, M. , Ben Haha, M., CSA raw mix design: Effect on clinker formation and reactivity, Materials and Structures 2014.
10. Y.B. Pliego-Cuervo and F.P. Glasser, role of sulphates in cement clinkering the calcium silicosulphate phase, Cement and Concrete Research 8 (1978), 455-460,

11. W. Weisweiler und W. Qallibor, Bildung von Sulfatspurrit 2C2S·CaS04 aus Rohmehlkomponenten und Klinkerbestandteilen, ZEMENT,KALK·GIPS Nr. 8/1987
12. Ben Haha, M., Bullerjahn, F., Zajac, M., on the reactivity of silicate phases in Al(OH)4- pore solution, Submitted to Cement and Concrete Research.
13. Amathieu, L., Bier, T. A., Scrivener, K. L.: Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition. In International conference on calcium aluminate cements (2001), pp. 303-317.
14. Gu, P., Beaudoin, J. J., Quinn, E. G., Myers, R. E.: Early strength development and hydration of ordinary Portland cement/calcium aluminate cement pastes. Advanced cement based materials 6 (1997), no. 2, pp. 53-58.
15. Lamberet, S.: Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate. PhD diss., École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
16. Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Le Saout, G., Müller, C. J., Famy, C.: Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–calcium sulphate binders. Cement and Concrete Composites 33 (2011), no. 5, pp. 551-561.

Autors:

Dr. Wolfgang Dienemann Wolfgang Dienemann@htc-gmbh.com
HeidelbergCement Technology Center GmbH
Rohrbacher Str. 95
DE-69181 Leimen
Germany

Dr. Mohsen Ben Haha Mohsen.Ben.Haha@htc-gmbh.com
HeidelbergCement Technology Center GmbH
Rohrbacher Str. 95
DE-69181 Leimen
Germany

Bertola, F., Canonico, F., Buzzi, L., Carsana, M., Bertolini, L.

Steel corrosion behaviour in real-size concrete elements prepared with sulpho-aluminate cements

1. Introduction

Calcium sulpho-aluminate (CSA) cements have received increasing scientific and technological interest in recent years both by the scientific and the industrial communities. Beside their interesting mechanical properties, they are considered as an environmental friendly alternative to Portland cement [1-2]. Most of the considerations on the low CO_2 embodied energy of CSA cements is, however, referred to studies based on theoretical calculation by comparing the burning temperature and the enthalpy associated with the formation of different mineral phases compared to the well-known values of Portland cement clinker [3-4].

CSA cement can be used alone or in combination with Portland cement, in order to obtain a wide range of binders with different properties such as high early strength or low shrinkage [4]. In the last year, three products of the CSA family have obtained a CE mark [5] and an increasing number of studies was performed in order to assess the durability of CSA concrete. Without any doubt CSA clinker represents an innovative solution for lowering the CO_2 emissions of the cement industry, however a more deep understanding of the mechanism associated to the durability of the CSA concrete is needed. Specifically, in order to prove the environmental friendliness of this innovative binder and allow a successful diffusion of CSA in the market of structural concrete, the corrosion behaviour of steel embedded in concrete made with this type of binder needs to be investigated. Indeed, due to the lower alkalinity of CSA cements compared to Portland cement, there is some concern regarding the carbonation and steel passivation phenomena.

2. Research scopes

This paper deals with a research collaboration between a university and a cement industry, started in 2012 with the aim of investigating the passivation of steel embedded in CSA concrete. Different types of binders were considered. A calcium sulpho-aluminate cement (Buzzi Unicem *Next Base SR03*, fulfilling the ETA requirement 13/0417) produced industrially at Buzzi Unicem plant Trino (VC), two Portland-limestone cement (CEM II/A-LL 42.5 R and CEM II/B-LL 32.5 R according to EN 197-1 standard), a Portland cement (CEM I 52.5 R according to EN 197-1 standard) and two blended cement (*Next binder SL05_NF* fulfilling the ETA requirement 13/0418 and *Next binder SL05* fulfilling the ETA requirement 13/0419) based on the combination of calcium sulpho-aluminate cement and respectively Portland cement and Portland limestone cement, with the chemical compositions shown in Table 1 were studied. CEM II/A-LL 42.5 R is the most used cement in Italy, while CEM II/B-LL 32.5 R and CEM I 52.5 R were selected respectively for the low and high Portland clinker content. Main mineralogical phases present in the CSA clinker are calcium sulpho-aluminate ($C_4A_3\,\overline{S}$) and belite (C_2S), determined according to XRD-

Rietveld method respectively at 56% and 20%; minor phases such as anhydrite (3%) and perovskite (2%) were also found. Citric acid (0.4%) was added in all CSA concrete mixes in order to reach a minimum of 30 min. of workability time.

A laboratory study was carried out in order to monitor the alkalinity of different CSA-based binders and its effect on the passivity of steel bars and the carbonation resistance. A parallel study was also started on real-size specimens exposed outdoor, in order to investigate the corrosion behaviour of steel under more realistic exposure conditions than those of small specimens exposed to controlled laboratory conditions. This paper focuses on the results of the latter tests, which were carried out on real-size tanks and large slabs. Pre-cast and industrial concrete produced using commercially available sulpho-aluminate cements, were characterized in terms of compressive strength, electrical resistivity and carbonation rate tests. The corrosion potential of the embedded steel was measured directly on-site on the concrete elements exposed to unsheltered environmental conditions. The real scale specimens were prepared during different periods and in different plants and temperature conditions, and this fact can explains by some extent the variability observed in some measurements.

Table 1. Chemical composition of cements (% by mass).

Cement	**Next base SR03**	**CEM II/B-LL 32.5R**	**CEM II/A-LL 42.5R**	**CEM I 52.5R**	**Next binder SL05_NF**	**Next binder SL05**
CSA Clinker	82	-	-	-	30	30
Anhydrite	18	-	-	-	10	10
CEM II B LL 32.5 R		100				
CEM II/A-LL 42.5 R	-	-	100	-	-	60
CEM I 52,5 R	-	-	-	100	60	-
$C_4A_3\overline{S}$	47	-	-	-	15.5	15.5
Blaine value ($cm^2/g.$)	5370	3326	3160	4445	4754	4250
CaO	41.84	60.87	61.75	64.34	55.03	54.21
SiO_2	8.85	15.10	18.56	20.16	14.94	14.12
SO_3	17.66	2.39	2.96	2.69	9.08	9.83
Al_2O_3	23.81	3.51	4.34	5.82	13.19	11.38
MgO	2.00	1.83	1.26	1.40	1.76	1.39
Fe_2O_3	1.94	2.56	3.07	1.90	2.01	2.79
TiO_2	0.96	-	0.16	0.21	0.58	0.50
Na_2O	0.18	0.20	0.30	0.26	0.18	0.19
K_2O	0.24	0.82	0.70	0.82	0.71	0.48
Cl^-	0.022	0.064	0.020	0.020	0.021	0.025
M.E *(*)*	0.16	0.28	0.24	0.20	0.18	0.14
L.o.i *(^)*	2.34	12.38	6.64	2.18	2.41	4.95

(*) minor elements; (^) Loss on ignition.

3. Summary of the laboratory studies

Given the lack of knowledge about the real long-term behaviour of steel in contact with CSA-based binders and the consequent need to investigate the actual behaviour of steel reinforcement of structural elements made of CSA-concrete, a comprehensive laboratory study was carried out. Details of this study are described elsewhere [6-8], whilst a summary of the main findings is reported here.

Table 2 shows the concrete mixes. During the laboratory preparation, 10x10x10 cm^3 cube specimen were prepared for both compressive strength and accelerated carbonation, moreover reinforced cylindrical specimen (diameter of 70 mm and high of

110 mm) were prepared for the testing of the corrosion of carbon steel rebar embedded in the concrete.

Table 2 –Mix proportions and properties of concrete for laboratory tests.

Mixtures		***Lab-CSA***	***Lab-A***	***Lab- B***	***Lab-C***
CSA cement "*Next Base*" *SR03*	kg/m^3	327	-	-	-
CSA cement "*Next Binder SL05*"	kg/m^3	-	327	-	-
CSA cement "*Next Binder SL05_NF*"	kg/m^3	-	-	327	-
CEM II/B-LL 32.5 R	kg/m^3	-	-	-	327
Limestone filler	kg/m^3	673	673	673	673
Limestone 1-2 mm	kg/m^3	289	289	289	289
Limestone 2-4 mm	kg/m^3	289	289	289	289
Limestone 4-8 mm	kg/m^3	289	289	289	289
Limestone 4-16 mm	kg/m^3	385	385	385	385
Water	l/m^3	180	180	180	180
Dynamon SX	kg/m^3	-	-	-	3.1
Compactcrete 39 NX Addimentitalia	kg/m^3	2.9	1.8	1.7	-
w/c ratio		0.55	0.55	0.55	0.55
Concrete consistence class according to EN 12350-2 standard		S4	S4	S4	S4
28-day average compressive strength	MPa	75.3	51.8	69.3	40.8
Carbonation coefficient (indoor)	mm/year$^{0.5}$	12.3	8.5	9.2	5.5

Table 2 shows the compressive strength of the different concrete mixes produced for the laboratory tests. It can be observed that, with the water/binder ratio of 0.55, the *Lab-CSA* concrete made with the pure CSA binder reached a 28-day compressive strength of 75 MPa, much higher than the strength of the reference *Lab-C* concrete with limestone-Portland cement which was 40 MPa. Concretes with blended cements *Lab-A* and *Lab-B* showed intermediate values of strength.

As far as the protection of steel is concerned, the alkalinity of the concrete pore solution was studied first, since it is an essential prerequisite to ensure the passivity of the steel reinforcement and, therefore, its protection. In fact, the stability of the passive film increases as the pH of the pore solution increases. By means of the phenolphthalein test all the concrete mixes showed a pink colour, demonstrating a pH of the pore solution higher than 9. The *Lab-CSA* concrete, however, showed a paler colour than that of the *Lab-C* concrete made of Portland limestone cement and used as reference concrete. By spraying a commercial pH indicator on the fracture surfaces, pH values of approximately 10-11 could be detected for the non-carbonated CSA-concrete, whilst the typical value above 13 was observed on the reference concrete. In order to better investigate on the actual pH of the pores solution, pH measurements were carried out on the aqueous solution extracted by concrete powders (with a ratio 1:1 of powder and water [8]). Fig.1 shows that an average pH value of 10.6 was measured on the *CSA* concrete, while for the reference concrete it exceeded 12; for the *Lab-A* and *Lab-B* concrete, made with cements obtained by blending the CSA binder with Portland and limestone-Portland cements, the pH was above 12.

The corrosion behaviour of embedded steel bars was studied, in order to investigate whether steel can actually passivate in the CSA concrete similarly to the ordinary concrete. For this purpose, the corrosion conditions of steel bars embedded in concrete

cylinders were monitored during the exposure in different conditions of relative humidity (RH) and temperature, by measuring the corrosion potential and the corrosion rate.

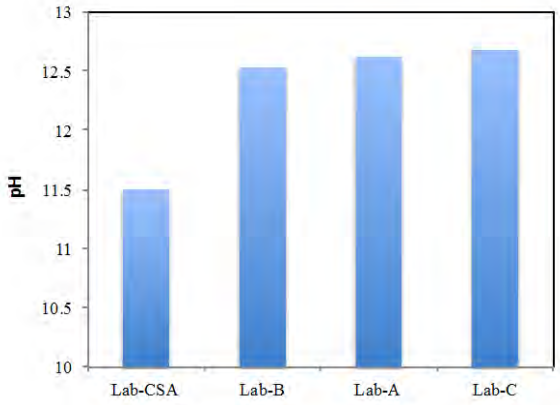
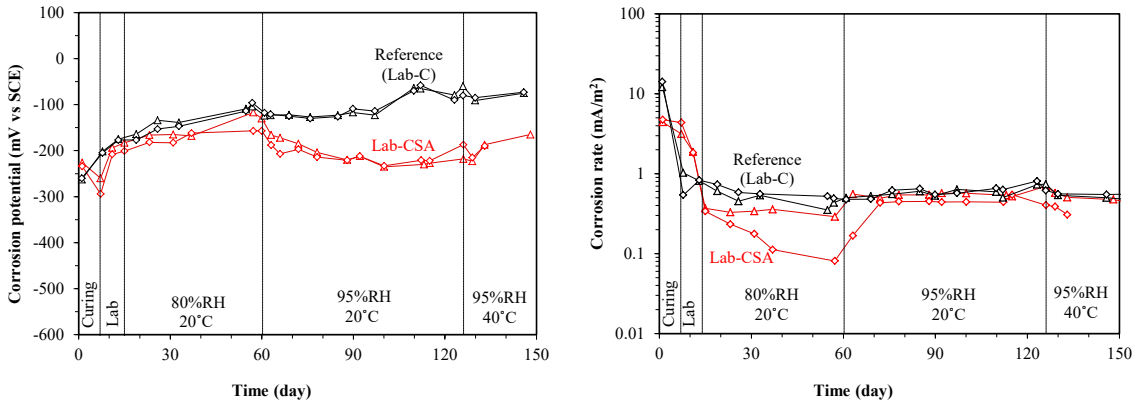


Figure 1 - pH of the aqueous extract of different concretes [8].

Fig. 2, for instance, shows the corrosion rate and corrosion potential of steel bars embedded respectively in the *Lab-C* (reference) and the *Lab-CSA* concrete. It can be observed that the corrosion potential of steel embedded in the reference concrete progressively increased during the initial exposure of the specimens in the laboratory and then in a climatic chamber at 20°C and 80% RH, reaching values of about -150 mV vs SCE which were maintained also during the following exposure at 95% RH and 20°Cor 40°C. The corrosion rate (Fig. 2*b*), after the first week of curing, had values lower than 1 mA/m^2(corresponding to about 1 μm/year), confirming the passivity of the steel reinforcement. Specimens of the *Lab-CSA* concrete in the early days after casting had corrosion potential values of -300/-250 mV vs SCE; during the exposure in the laboratory and at 80% RH, the potential increased to stable values of about -160 mV vs SCE. After exposure to 95% RH, a decrease towards -220 mV vs SCE was observed. Only a slight increase in the potential to about -165 mV vs SCE took place when temperature rose to 40°C. The corrosion rate (Fig. 2*b*) showed a progressive decrease during the exposure to dry environments (lab and 80% RH) approaching values lower than 0.3 mA/m^2. By increasing the relative humidity and temperature, a slight increase in the corrosion rate was observed but values similar to those measured on the reference concrete were obtained. Such low corrosion rates in a wet (95% RH) and hot environment (40°C) showed that the steel was passive even in the specimens of the *Lab-CSA* concrete. Passive values were measured also on bars embedded in the *Lab-A* and *Lab-B* concretes. For instance, Fig. 3 shows the average values of corrosion rate and corrosion potential measured at 95% RH and 20°C; it can be observed that the corrosion rate was lower than 1 mA/m^2 (corresponding to about 1 μm/year) and the corrosion potential was above -200 mV vs SCE for the bars embedded in all of the tested concretes.

The resistance of the concrete to carbonation was studied both under natural and accelerated conditions. Results are described in refs. [6-8]. Table 2 shows the carbonation coefficients *K*, calculated according to the relationship: $s = K\sqrt{t}$ which is normally used to correlate the carbonation depth (s) with time, which was obtained from specimens exposed indoor.



(*a*) (b)

Figure 2 - Monitoring of the corrosion potential (a) and corrosion rate (b) of steel of replicate specimens of the CSA-concrete and the reference Lab-C concrete, during exposure cycles at different humidity and temperature [7].

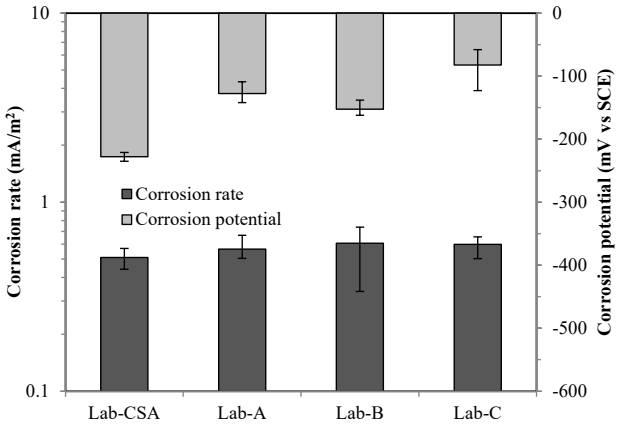


Figure 3 – Comparison of the corrosion rate and corrosion potential of steel embedded in the different concretes during the exposure to 95% RH and 20°C [8].

The lowest value was obtained for the reference *Lab-C* concrete, whilst the highest value was shown by the *Lab-CSA* concrete; intermediate values were observed on *Lab-A* and *Lab-C* concretes.

4. Experimental program

In order to confirm the results obtained with the laboratory study with a real-scale experiment, tests were carried out using the same types of sulpho-aluminate cements (in this case blending of CSA and Portland-based binders was made at the construction site) and concrete mixes adapted to different workability requirements.

4.1 Materials

The concrete mixes, described in Table 3 were prepared in two different sites. Mixes *A*, *B*, and *C* were produced through April 2012 in Isola d'Asti (AT) while the Mix *B1* was produced in April 2014 in Torino; in both cases a 6 m^3 concrete mixer truck was used. Target of the work was the assessment of the on-site durability behaviour of the CSA

concrete with particular attention to the corrosion of the embedded steel, compared to a reference Portland limestone-based mix (Mix *C*).

Table 3 - Mix proportions and properties of concrete for field tests

Mixtures		***Mix A***	***Mix B***	***Mix C***	***Mix B1-1***	***Mix B1-2***
CSA cement "*Next Base*" SR03	kg/m^3	125	125	-	152	152
CEM II/A-LL 42.5 R	kg/m^3	185	-	310	-	-
CEM I 52.5 R	kg/m^3	-	185	-	228	228
Limestone filler	kg/m^3	215	215	215	-	-
Sand 0-5 mm	kg/m^3	910	910	910	802	802
Gravel 4-16 mm	kg/m^3	820	820	820	480	480
Gravel 15-30 mm	kg/m^3	-	-	-	462	462
Water	l/m^3	176	176	176	175	175
Compactcrete 39 T100 Addiment Italia	l/m^3	-	-	3.1	-	-
Compactcrete 39 NX Addiment Italia	l/m^3	6.51	6.51	-	4.4	4.4
w/c ratio		0.57	0.57	0.57	0.46	0.46
Production date		Apr 2012	Apr 2012	Apr 2012	Apr 2014	Apr 2014
Concrete consistence class according to EN 12350-2 standard		SC	SC	SC	S4	S4
28-day average compressive strength	MPa	47.0	49.2	48.0	63.0	63.0
Curing conditions		< 3 days	< 3 days	< 3 days	7 days	28 days
Experimental program						
Electrical resistivity on-site		x	x	x	x	x
Electrical resistivity in laboratory (self-drying conditions)		x	x	x	x	
Corrosion potential on-site		x	x	x	x	x
Carbonation on-site		x	x	x	x	x

Figure 4 - Tanks and large slab specimens

Several specimens have been produced (Fig. 4). Three reinforced tanks (2.20 x1.20x1.20 m^3) were cast using Mixes *A*, *B* and *C* and cured 7 days, while two reinforced slab (1.00 x 1.00 x 0.35 m^3) were cast using Mix *B1* and cured for 7 (Mix *B1-1*) and 28 days (Mix *B1-2*) using a polyethylene sheet. In all specimens a steel reinforcement mesh was embedded and connected to an external wire in order to allow the monitoring of the corrosion potential. During the industrial casting, additional specimens were prepared on all industrial mixes: 15x15x15 cm^3 cube specimen for compressive strength, and cylindrical (250 ml) plastic containers airtight for the electrical resistivity in self-drying conditions.

4.2 Experimental process

The compressive strength was measured on 15x15x15 cm^3 cube specimen at 28 days of curing at 20°C and a relative humidity above 95% according to UNI EN 12390-3.

The resistance to carbonation was evaluated on site by coring cylindrical specimens with 100 mm of diameter from the tanks and large slabs exposed to natural carbonation (outdoor exposure).
The carbonation depth was periodically determined using a phenolphthalein pH indicator.

To monitor the electrical resistivity of concrete under outdoor conditions a particular probe has been built (Fig.5). Two circular copper surfaces, covered by wet sponge, are used to connect the concrete surface to the conductivity-meter allowing the current to flow and measuring the material conductivity. Then the resistivity has been calculated from the conductivity value (*G*, S), according to the following formula:

$$\rho = \frac{S}{L \cdot G} = \frac{K}{G}$$

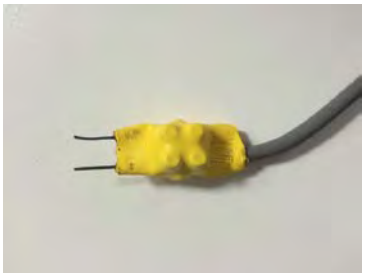
where: ρ is the electrical resistivity (Ω·m), *K* is the cell constant (m) which depends on the specimen geometry and it was calculated with a FEM model.
The electrical resistivity measurement were correlated to the relative humidity of the environment recorded by a weather station Davis - Vantage Pro2 Plus installed on-site.

The corrosion behaviour of steel bars was evaluated by measuring the corrosion potential through a voltmeter connected to the reinforcing mesh in the real-size specimens versus an external saturated calomel electrode (SCE), Fig. 6. The external reference electrode was placed on the concrete surface through a wet sponge to allow the electrolytic contact.

To evaluate the influence of concrete hydration on the electrical resistivity, tests were also carried out to measure the electrical resistivity of concrete in self-drying conditions, so in absence of evaporation or water provision. Probes consisting of two parallel wires of activated titanium were embedded in sealed plastic containers (Fig. 7). The measurements were carried out with a conductivity-meter. The conductivity values were converted in resistivity ones using the cell constant *K* determined by calibration tests in solutions of known conductivity. The probes were monitored from the very first minutes after casting to evaluate the electrical resistivity trend from the concrete setting phase. The specimens were cured in laboratory conditions (20°C).

Figure 5 - Conductivity-meter and probe for on-site resistivity measurements.

Figure 6 - Corrosion potential measure with saturated calomel reference electrode.



(a)

(b)

Figure 7 - Conductivity measurements with embedded resistivity probes (a) and example of specimen (b).

5. Results and discussion

5.1 Strength and resistivity

The CSA blended concrete mixes prepared in laboratory showed a compressive strength higher than the reference Portland cement due to the different finenesse of the binder. All mixes prepared in laboratory reached 40 MPa after 28 days of curing while both CSA concrete mixes prepared during on-site condition reached strength values higher than 47 MPa (Table 3). These results are in agreement with the strengths class of the binders used in the test.

The electrical resistivity of concrete in self-drying conditions (laboratory conditions) was monitored in order to compare the microstructural changes during hydration of the different concretes. Fig. 8 shows the electrical resistivity as a function of time after mixing. All the mixes show a fast increase of the electrical resistivity; this phenomenon, however, is more evident for blended mixes (Mix *A*, *B* and *B1*) compared with the

Portland limestone cement one (Mix *C*), confirming the faster kinetics of hydration due to the presence of CSA binder in the mixtures. The increase of electrical resistivity in the early days of curing is attributed to the hydration reactions and the development of the porous microstructure of the hydrated cement paste. Between 5 and 10 days of curing the resistivity of some specimens slightly decreased probably due to other reasons, such as changes in temperature and in the moisture content (due to the conditions of self-desiccation of these specimens). Afterwards the resistivity continued to increase, showing the progressive hydration of concrete in the moist condition. The higher resistivity of sulpho-aluminate concretes compared to the reference Mix *C* concrete, should be related to both the lower porosity and differences in the composition of the pore solution.

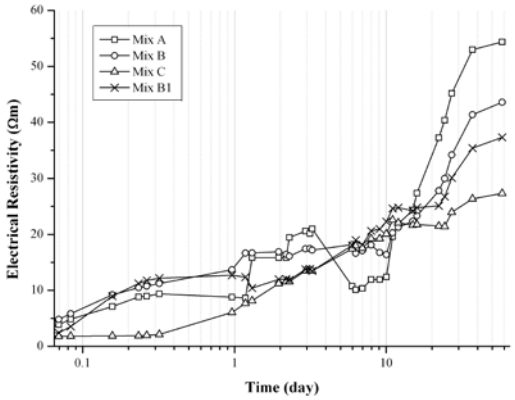


Figure 8 - Monitoring of the electrical resistivity in self-drying conditions (laboratory conditions).

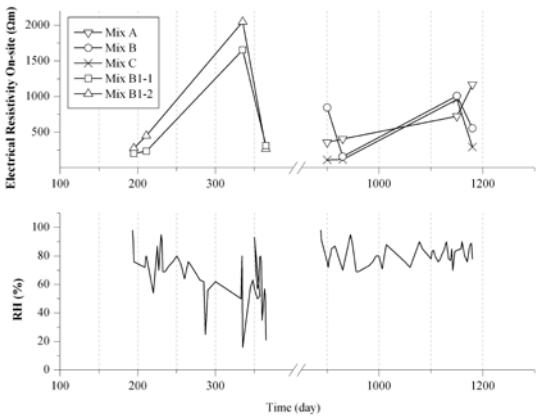


Figure 9- Monitoring of the electrical resistivity in on-site conditions.

The electrical resistivity was also determined on on-site specimens during the outdoor exposure. These values are higher than those measured in the sealed laboratory specimens due to different environmental conditions. The variation of meteorological conditions (mainly the relative humidity) can strongly affect the measurement whereby information's regarding the environmental conditions at the time of the measurement are also added in Fig.9. The concrete exposed outside was drier that the concrete sealed in the containers, nevertheless, also the field measurements are in agreement with the laboratory tests showing that Mix *C* (Portland limestone cement based) has a lower resistivity compared to the CSA blended mixes under the same exposure conditions. The high electrical resistivity value recorded on Mix *B1-1* and Mix *B1-2* after approximately 300 days (Fig. 9) can be attributed to the very dry moisture conditions.

5.2 Steel passivity

The corrosion behaviour of the embedded steel bars was studied, in order to investigate whether steel can be passivated in the CSA blended concrete similarly to the ordinary Portland concrete. For this purpose, the corrosion conditions of steel bars embedded in the concrete were monitored during the outdoor exposure in variable conditions of relative humidity (RH) and temperature, by measuring the corrosion potential over the time (Fig.10). Due to preparation of specimens in different time, the corrosion measurement started at different concrete age. Corrosion potential measurements on Mixes *A*, *B* and *C* started after 18 months from the casting, whilst

specimens of Mix *B1* were monitored since the demoulding of the concrete that occurred after 7 and 28 days.

In spite of a certain variability, Fig. 10 shows for all the concrete mixes average potential values of the embedded steel in the range -160/+60 mV SCE, which is typical of passive conditions. Therefore, also field tests confirmed the ability of CSA cements to passivate the steel bars. Corrosion potential measurement of Mix B1-started already after 7 days from casting. In this case, the first two corrosion measures recorded (7 and 28 days)are still in the non-passive region. In spite of a short curing time (7 days of curing) the Mix B1-1 CSA concrete is nevertheless able to reach the passive condition providing the needed alkalinity. The CSA concrete seems to require longer time for reaching the passive condition compared to the typical value of Portland cement based concrete. The variability of the measurement reported in Fig. 10 can be attributed to the sensitivity of the electrode and also to changes in temperature and oxygen concentration.

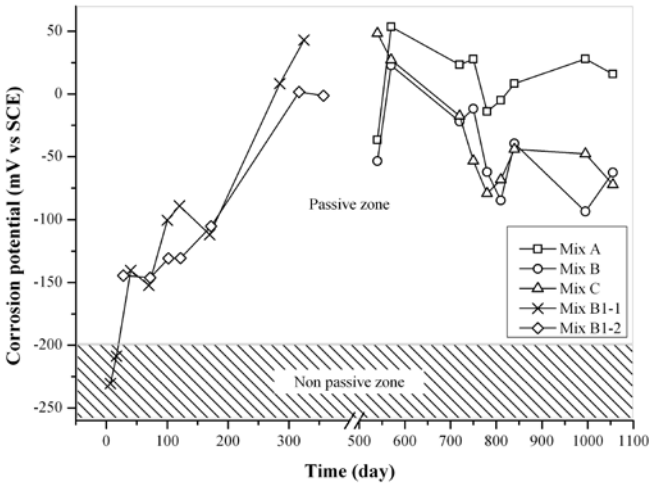


Figure 10- Monitoring of the corrosion potential on site.

5.3 Resistance to carbonation

Results described in the previous sections, showed that the CSA blended concrete is able to provide enough high alkaline conditions to promote passivation of embedded steel. Nevertheless, carbonation may occur in time, leading to corrosion initiation on the steel bars. In relation to the service life of reinforced structures, it is therefore necessary to study the behaviour of embedded steel when concrete is exposed to the environment and may be subject to carbonation.

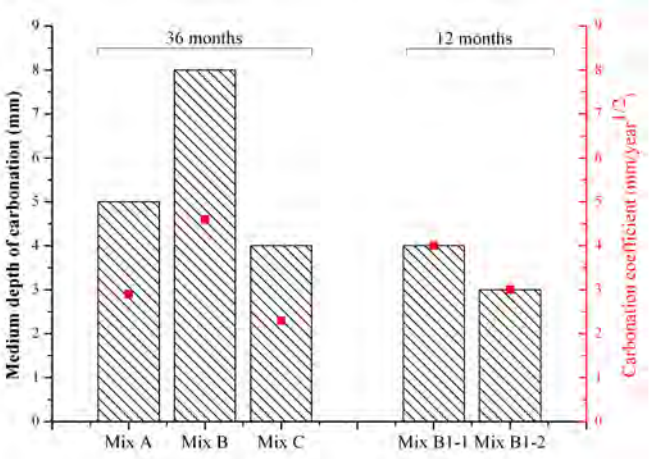


Figure 11–Carbonation depths and carbonation coefficients measured on the real-size specimens exposed outside unsheltered.

The resistance of the different types of concrete to carbonation, under real exposure conditions, was investigated by using the phenolphthalein test. Fig. 11 shows the carbonation depths measured on the cylindrical cores (average of two measurements) sampled from the vertical part of the specimens. CSA-based Mixes *A* and *B* showed, after three years of outside exposure, a carbonation depth slightly higher than the concrete *C* based on a limestone-Portland cement. Fig. 11 also shows the carbonation coefficient calculated assuming a square-root of time dependence of carbonation, which may be assumed as representative of the real behaviour of these concrete in outdoor unsheltered conditions. These values, although they are lower than those measured in the indoor tests carried out on the laboratory concretes (Table 2) due to the different exposure conditions, show the same relative performance of the different concretes. Different curing conditions (less than 3 days compared to 7 days) , different truck concrete mixer and different operative conditions could be the reasons for the different behaviour in terms of carbonation resistance of Mix *B* compared to Mix *B1-1* and Mix *B1-2*. It must be said that concrete Mix *B1-1* and Mix *B1-2* were prepared in a more controlled conditions compared to Mix *B1*.

6. Conclusions

Tests on concrete made with blends of calcium sulpho-aluminate cement (CSA) and Portland cement confirmed the possibility of steel passivation using this type of binder. During laboratory tests blends of OPC and CSA concrete showed to be alkaline and provide a pH of the pore solution similar to that brought about by Portland-limestone cement. Steel bars were passivated by these concrete, which showed a resistance of carbonation higher than pure CSA binders.

The tests presented in this work on real-size tanks and large slabs, even if the specimens were prepared during different periods and by different producers, exposed outside in unsheltered conditions confirmed the passivation of steel bars. After 36 months of outside exposure the corrosion potential of the steel mesh embedded in the different concretes was higher than -200 mV vs SCE regardless of the moisture condition of the concrete (which varied due to wetting-drying cycles) showing the passivity of the steel

An estimation of the field resistance of concrete to carbonation was made by means of the phenolphthalein tests. The carbonation coefficient under real outdoor unsheltered exposure of CSA blended cements was only slightly higher than that of Portland-limestone cement.

The work confirms also that the methodology adopted can be used for assessing the behaviour of the CSA blend concrete and that the laboratory measurement can be used to estimate the behaviour of the on-site specimens. The availability of the large real-size specimens will enable to monitor the corrosion of the steel and the carbonation of the concrete also in future, allowing to record any changes that may arise when the carbonation depth will reach the steel and to study the behaviour of the CSA concrete to protect steel corrosion also in carbonated conditions.

References

[1] Mehta, P.K., 2002. Greening of the concrete industry for sustainable development, Concrete International, 24, 7, pp. 23-29.

[2] Gartner E., Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements, Cement and Concrete Research, 2004; 34 1489-1498.

[3] Chatterjee A.K., Special cements, in Structure and performance of Cements, Eds. Bensted J. and Barnes P., Spon Press, 2002; 186-235.

[4] Buzzi L., Canonico F., Telesca A., Valenti G. L., High-performance and low-CO_2 cements based on calcium sulphoaluminate, Materials Science, 2010; 39-45.

[5] European Technical approvals: ETA 13/0417, ETA 13/0418, ETA 13/0419.

[6] Carsana, M., Canonico, F., Bertolini L.; Comportamento a corrosione dell’acciaio in calcestruzzi con cemento a base di solfoalluminato di calcio (CSA), 12th Conference oftheItalian Associationof Materials Engineers (AIMAT), Lecce, 22-24 September 2014.

[7] Carsana, M., Bianchi, M., Canonico, F., Buzzi, L., Bertolini L.; Corrosion behavior of steel embedded in calcium sulfoaluminate-cement concrete, 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, 13 - 16 October 2015.

[8] Carsana, M., Canonico, F., Bertolini, L.; Ability ofsulfoaluminate-based binders to provide protection of steelbars, submitted.

Authors:

Ing. Federica Bertola
Buzzi Unicem SpA
via L. Buzzi 6
15033 Casale Monferrato
Italy
fbertola@buzziunicem.it

Dr.Fulvio Canonico
Buzzi Unicem SpA
via L Buzzi 6
15033 Casale Monferrato
Italy
fcanonico@buzziunicem.it

Ing. Luigi Buzzi
Buzzi Unicem SpA
via L. Buzzi 6
15033 Casale Monferrato
Italy
lbuzzi@buzziunicem.it

Dr.-Ing. Maddalena Carsana maddalena.carsana@polimi.it
Politecnico di Milano
Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering “Giulio Natta”
via Mancinelli, 7
20131 Milano, Italy

Prof.-Ing. Luca Bertolini luca.bertolini@polimi.it
Politecnico di Milano
Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering “Giulio Natta”
via Mancinelli, 7
20131 Milano, Italy

Möser, B.; Rößler, C.; Ludwig, H.-M.

Application of Electron Backscatter Diffraction in the SEM to characterize the microstructure of quartz with respect to ASR risk

Abstract

Alkali silica reaction (ASR) is a frequent cause of reduced durability of concrete. It is known that one main reason for this type of damage is the increased solubility of strained quartz aggregates under ASR conditions. Many attempts are made to characterize or test aggregates with respect to ASR risk. Defined durability tests on concrete prisms (ASR performance tests) are now required in Germany for obtaining a permission to apply aggregates for highway pavement concrete. In order to characterize aggregates, thin sections are frequently investigated by light optical microscopy. On this *way in principal the deformation regime of the quartz microstructure can be as*sessed. Due to the describing nature of thin section microscopy a real measurement of quartz deformation properties, i.e. dislocation density, preferred orientation etc. cannot or only with great effort (U-stage measurements to determine preferred orientation of quartz-axis) be done. It is known that the Electron Backscatter Diffraction (EBSD) technique provides quantitative crystallographic data on twinning, (mis-)orientation and the (sub)grain structure. In combination with Electron Probe Micro Analysis (EPMA) mapping a simultaneous chemical-crystallographic characterization at the micro scale is obtained. The ability to characterize the crystal structure and orientation of complex multiphase materials spatially resolved is one of the main advantages of EBSD. By means of orientation imaging microscopy (OIM) EBSD is able to distinguish crystal orientations that differ by less than 0.25° at a spatial resolution as low as 10 nm.

The study presented here describes in detail how sample preparation of concrete aggregates has to be carried out to obtain EBSD pattern on polished sections. Furthermore it is shown which mapping parameters (area and resolution as well as vacuum conditions) are required to obtain quantitative OIM data on quartz microstructure. The OIM mappings offer a wide spectrum of measures for quartz deformations such as image quality map, inverse pole figure (crystal orientation), (sub-) grain boundaries, misorientation angles, intracrystalline deformation and so on. In the present study it is revealed which parameters of OIM analysis are required to distinguish quartz microstructures that bear an ASR risk. Aggregate rocks that are known for their low and high ASR risk are investigated.

The results of OIM analysis are compared with classic optical light microscopy characterization of the quartz microstructure. Thereby it is shown that OIM analysis opens new possibilities to quantitatively characterize and compare microstructure of quartz with respect to ASR.

Introduction

The sustainability of concrete is improved by reduction of energy and resources required to produce and by increasing the durability of the material. Thereby increased durability is even more beneficial because the general concrete production can be reduced, if the durability of concrete is increased. This effect is especially obvious for highway concrete pavements, airfields and bridges. In temperate and cold climate zones the risk of concrete deterioration by processes of alkali silica reaction (ASR) is increased. Also often concretes exposed to seawater under humid climate show ASR detoriation. Thus currently the durability of highway concrete pavements and bridges is a severe problem that leads to increased maintenance costs.

ASR in general means the dissolution of silica coming from concrete aggregates caused by the alkaline, aqueous phase of concrete and the following precipitation of an alkali-silicate gel (Taylor H.F.W., 1997, Ichikawa T. et al., 2007). The deterioration of concrete is thereby a result of combination of dissolution and precipitation processes. Current investigations are still needed to attribute the deterioration of concrete exactly.

Two factors that increase the risk for concrete deterioration caused by ASR are freeze thaw cycles and thereby application of de-icing agents (NaCl, alkali acetates and formates etc. Kawamura M. et al., 1994, Giebson C. et al., 2010). The freeze thaw factor is given by climate condition and thus can hardly be changed. The search for alternative de-icing agents could be one way to limit the ASR damages, but up to now all newly applied de-icing agents are not (cost-) effective. Further factors for increased ASR risk are a high alkali content of the cementitious materials and the lack of siliceous concrete aggregates to withstand dissolution in alkaline environment (Kawamura M. et al. 1994, Broekmans M. 2004). The alkali content of the cementitious materials can be limited but as alkalis enter the concrete pore systems as de-icing agent the better way seems to look for aggregates that withstand dissolution in an alkaline environment.

The complete understanding of ASR mechanisms is an important step towards a design of pavement concretes that are durable even in ASR prone regions. One main point of current research is to characterize the ASR risk of aggregate rocks. Commonly used aggregates for concrete production are river sands and gravel but nowadays more and more crushed rocks such as granites, greywackes etc. are used. Among different rock forming minerals that contain silica (i.e. feldspar, mica, clay), quartz and amorphous silica are regarded as main sources for ASR followed by feldspar minerals (Leeman A. & Holzer L., 2005). Thus most investigations on ASR risk of rocks are focused on investigating the influence of quartz microstructure (Shayan A., 1993, Leeman A. & Holzer L., 2005, Broekmans M., 2004). Since long time it is known that silicate rocks and gravel that contain flint, micro- or cryptocrystalline quartz (chert, chalcedony) or even amorphous silica (opal) are very prone to produce ASR and thus concrete deterioration (Shayan A., 1993, Del Amo G.D. & Perez C.B., 2001, Broekmans M., 2004, Marinoni N. & Broekmans M., 2013). It can be stated that increasing solubility of quartz and silica is one factor that can increase the risk of ASR (Broekmans M., 2004). The reason lies that besides alkali availability, dissolved silica is the other educt needed for ASR.

It was shown that decreasing crystal size (Shayan A., 1993, Del Amo G.D. & Perez C.B., 2001, Wenk H.-R. et al., 2008) and increasing dislocation density (Wigum B.J., 1995, Wenk H.-R. et al., 2008) increases solubility of quartz and thereby increases the ASR risk of aggregates. Also it is known that tectonic deformation of quartz, i.e. dislocations arising from tectonic deformation (Locati F. et al., 2010) increase the ASR risk.

Evaluation of ASR potential of aggregates is still a challenge. A proper evaluation should emphasize the quartz microstructure such as grain size, specification of grain boundaries, dislocation density, twinning etc.. Also the quantity of amorphous silica and other sources of silicate (feldspars, mica and other minerals) should be assessed. Typically microstructure of aggregates is described by light microscopy (Del Amo G.D. & Perez C.B., 2001, Fernandez I. et al., 2013, Stark, J. & Wicht, B., 2013) and quantitative X-ray diffraction (QXRD). Whereas light microscopy has the advantage of spatial information (grain sizes, recrystallisation structures), the resolution and quantification of crystal structures and defects is limited. QXRD can give quantitative information on ground, bulk samples. But precision of phase analysis of multiphase rock samples (such as deformed granites, granodiorites and rhyolites for example) is limited. Thus often aggregates that possess different ASR potentials cannot be differentiated by QXRD (Marinoni, N. & Broekmans, M.A.T.M., 2013).

For analysis of quartz deformation light microscopic investigations are nowadays complemented by Electron Backscatter Diffraction (EBSD) analysis in the Scanning Electron Microscope (SEM).

These diffraction patterns allow identification of minerals and determination of orientation of the crystal lattice (Prior D.J. et al., 1999). Furthermore orientation imaging microscopy (OIM), based on the automated analysis of SEM-EBSD patterns, provides the characterization of many microstructural parameters including orientation mapping, crystallographic texture, grain size and shape as well as grain boundary character Adams B. L. et al., 1993).

EBSD is a surface technique – with the diffraction pattern signal coming from the top few nm of the sample surface (Schwartz A.J. et al., 2009). Therefore a prerequisite for obtaining EBSD pattern is a polished surface of aggregates (rocks) that is virtually free of crystal defects that are caused by sample preparation (sectioning, mechanical polishing). If this is achieved EBSD OIM maps can be used to characterize spatial distribution of crystal orientation and thus not only grain sizes but also discrimination between subgrain and grain boundaries is possible (Adams et al., 1993, Wright S.I. et al. 2011). By OIM (Adams et al., 1993). The length of these boundaries in dependence of misorientation angles of related crystals can be quantified. Also amorphous areas can be identified. Due to the high resolution of SEM-EBSD information (angular resolution of 0.2 °, step size of 0.1 µm, Humphreys F.J., 2001) also micro- and cryptocrystalline quartz can be differentiated. Last but not least preferred orientation of minerals (caused by deformation of rocks) can be quantified.

The present study shows how EBSD analysis can be applied to concrete aggregates to evaluate the ASR risk of these aggregates. Also various sample preparation techniques are compared.

Experimental

Raw materials

Mineralogical compositions of aggregates and rock types are given in table 1. All aggregates used for investigations are actually used for concrete production. According to standard German accelerated ASR mortar bar test (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) 2007. “Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie)”) all are estimated as applicable for production. From application in the field it is known that the granodiorite B behaves as slow late ASR prone aggregate (Stark J., Seyfarth K., 2008).

Tab. 1 composition of aggregates as determined by Q-XRD Rietveld analysis.

Rock type	quartz	alkali-feldspar	plagioclase	muscovite	biotite	chlorite	pyroxenes	hornblende
Granodiorite A	33	15	45	2	2	1	-	-
Granodiorite B	25	11	44	5	6	4	4	<2

Experimental process

For QXRD samples of aggregates have been ground to a particle sizes < 32 µm. X-ray measurements were performed with an X-ray powder diffractometer (D-5000, Siemens, Germany). The CuKα (λ = 1.5418 Å) radiation was generated at 40 mA and 40 kV. Data have been collected over a Bragg angle range of 6-70° 2 θ using an angular step width of 0.02° and 5 s counting time. Quantification was done by Rietveld analysis (Topas 4.2, Bruker, Germany).

Quartz microstructure was evaluated by optical light microscopy (polarization microscope JenaLab POL, Zeiss, Germany). Therefore thin sections were prepared by mechanical sectioning and polishing.

For SEM-EBSD investigations aggregates were cut and embedded in epoxy resin (vacuum impregnation). According to standard mechanical polishing the sections were polished in incremental steps by using diamond oil slurries of particle sizes 15, 3 and 0.25 µm.

Afterwards the final stage of polishing includes both mechanical and chemical polishing. A colloidal alkali silica suspension (0.02 µm diameter, pH ~ 12) etches the sample during the mechanical polishing process. Mechanical-chemical polishing was carried out with a vibratory polisher (VibroMet2, Buehler) for 2 h. Thereby the surface layer of the sample that contains crystal defects that are caused by pure mechanical polishing is removed.

Furthermore on selected samples a further surface etching by using an argon Broad Ion Beam (BIB) mill (TIC 3X, Leica, Germany) is applied. Thereby a flat milling angle (~9°) was used to mill samples at 5, 2, and 1 kV for 30, 15 and 15 min respectively. The EBSD sample preparation followed suggestions made by Halfpenny A. et al., 2013.

SEM investigations were carried out by using a Nova NanoSEM 230 (FEI) equipped with a field emission gun. Analytical periphery of the microscope is an energy dispersive spectrometer (EDS, Apollo 40 silicon drift detector, EDAX/AMETEK, USA) and a DigiView III EBSD camera (EDAX/AMETEK, USA). Software package “OIM Data Collection 6.1” respectively “OIM Image Analysis” have been used for investigation. In order to avoid electrical coating and charging during SEM-EBSD investigation, samples were investigated in water vapor atmosphere at 0.1-0.7 mbar.

Surface of polished sections was immersed in 2.5 M NaOH solution (pH measured by glass electrode =13.5) at 60 °C for 5 respectively 24 h to simulate etching in an alkaline environment.

Results and Discussion

Sample preparation and EBSD conditions

A good indication for quality of EBSD patters is the image quality map which shows the quality/contrast of diffraction pattern as gray scale image. Keeping the microscope settings constant the image quality of the grain interior (not grain boundary) is proportional to lattice orientation and deformation (Wright, S.I., Nowell, M.M., 2006). The reason for the lattice deformation may arise from mechanical sample preparation or from deformational state of the rock sample. After mechanical polishing of aggregates sample up to 0.25 µm (diamond paste) the EBSD patterns quality is to poor for EBSD mapping.

EBSD mappings can be carried out if after 0.25 µm mechanical polishing a mechanical-chemical polishing (vibration polishing) was applied. After 2 h chemical-mechanical polishing (vibration polishing with 0.02 µm colloidal silica suspension of pH 12) EBSD-patterns with very good quality were recorded. If instead of mechanical-chemical polishing BIB polishing was applied several polishing steps at varying voltages were necessary to obtain good EBSD pattern quality on quartz. It was found that BIB at 5 kV for at least 30 min, 2 kV and 1 kV for 30 min are needed to prepare the sample surface in sufficient quality for EBSD-mapping procedure.

Figure 1 shows the image quality map as indication for sample preparation of a pure quartz sample after 1a) BIB and 1b) chemical-mechanical polishing. Thus it is concluded that either chemical-mechanical or BIB polishing can be applied to prepare quartz sample surface for EBSD mapping. If both polishing methods are available chemo-mechanical polishing has the advantage of polishing several samples in parallel whereas BIB has the advantage that polishing up to etching can be better controlled.

To compare EBSD pattern quality it is important to keep other SEM parameters (voltage, current, apertures, chamber pressure) at constant values. These values have been optimized for mappings of quartz clusters in concrete aggregates. The optimum quality of EBSD patterns was achieved for higher voltages (20-25 kV) and high beam currents (5-8 nA). For non-conductive and non-coated sample surfaces this means the

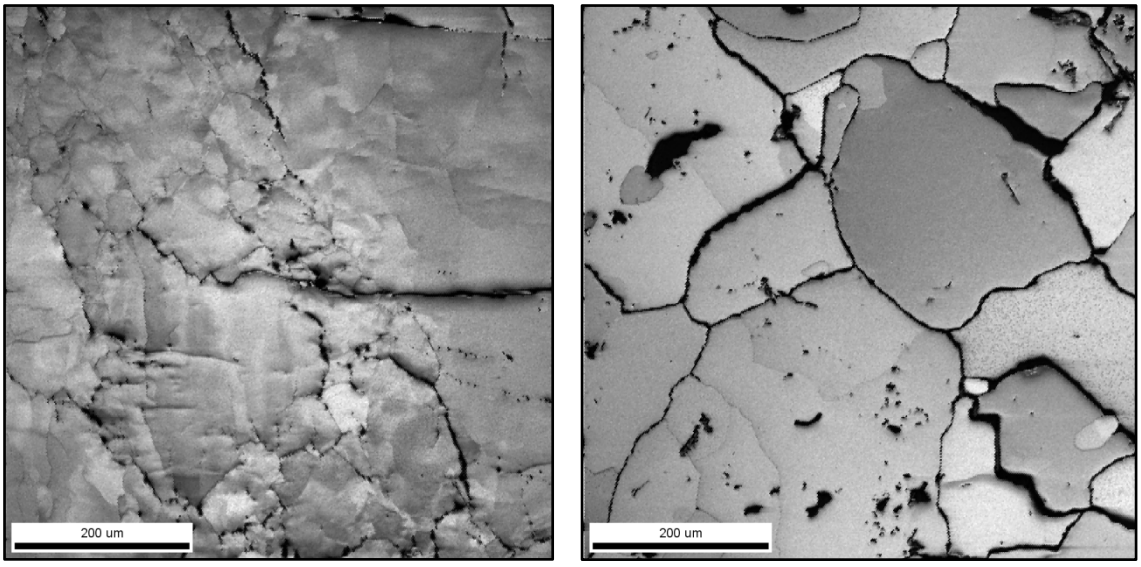


Figure 1
EBSD-OIM image quality map of quartz samples after a) BIB and b) chemical-mechanical polishing. Grey values indicate EBSD patterns contrast (quality), light colors are very good patterns black color indicates low pattern quality (Average image quality number according to Wright S.I., Nowell M.M., 2006 is 2111 for a) and 1944 for b) at a standard deviation of 570 and 520 respectively).

arising electrical charges have to be neutralized by working at low water vapor chamber pressure. Placing a conductive layer would obscure the EBSD signal. The optimum chamber pressure was found to be approximately 0.5 mbar. Variation in water vapor chamber pressure from 0.1 to 0.7 mbar did not significantly change the EBSD pattern quality for the chosen material (quartz) and microscope conditions (20 keV, 6 nA).
Also it is very important to reduce charging introduced by nano scaled surface remnants of alcohols used for cleaning the surface. Therefore washing of sample with anionic tensides, rinsing with deionized water and immediate drying with pressured air was found to be very crucial.

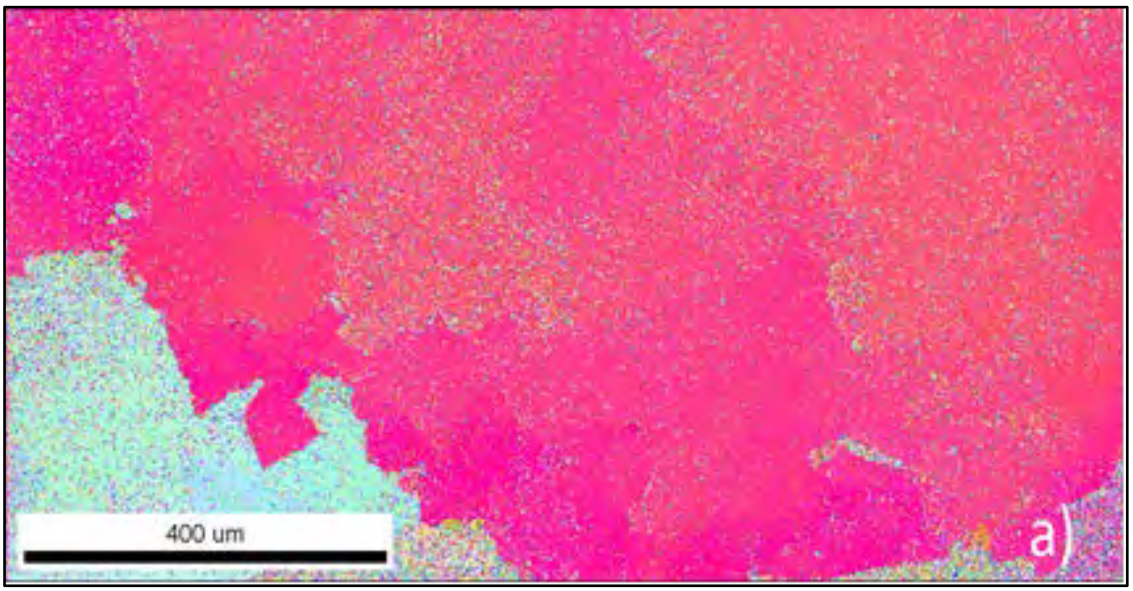


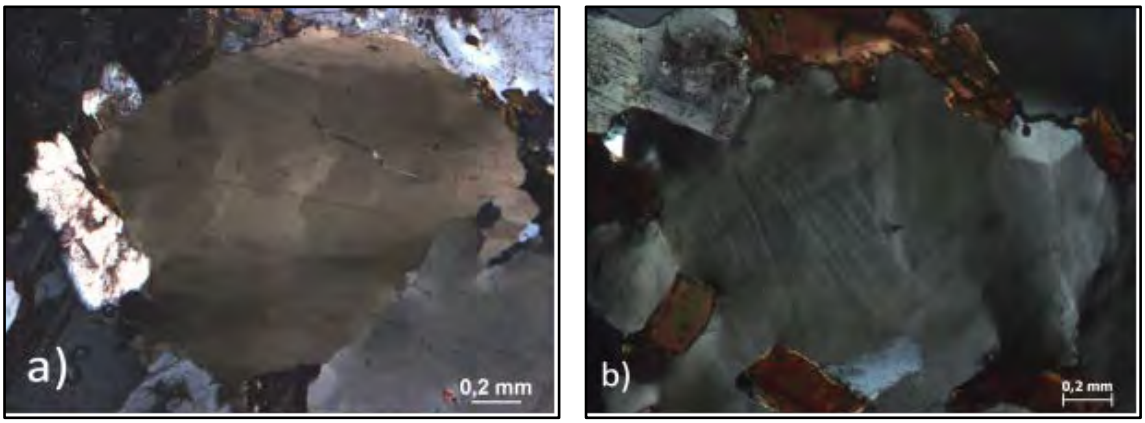
Figure 2
Inverse Pole Figure (IPF) map of quartz microstructure in granodiorite A before (a) and after (b) application of cleanup routines.

In the following all EBSD mappings were recorded at 0.5 mbar water vapor pressure in the SEM sample chamber, 20 keV accelerating voltage, 6 nA beam current. The step size for mappings varied (i.e. 2 µm or 0.4 µm) depending on sampling area and target resolution. Sample tilt angle was 70°.
For image analysis of the mappings software OIM analysis 6.2 (EDAX/AMETEK, USA) was used. It is possible to improve the amount of properly indexed patterns by applying so called cleanup routines to the recorded data. In order to compare EBSD mappings of different aggregates the applied cleanup routines were always kept constant. The effect of this cleanup of scatter data points is shown in figure 2. The applied cleanup functions are described as follows: firstly confidence index (CI) standardization (grain tolerance angle 5, minimum grain size 4, CI > 0.1), secondly neighbor orientation correlation (cleanup level 4, single iteration) and last grain dilation (minimum grain size 4, single iteration). Details of the applied cleanup functions can be found at Humphreys F.J. 2001, Nowell M.M & Wright S.I. 2005, and Wright S.I. 2005.

Characterization of quartz microstructure by optical light microscopy

Typically parallel to performance testing of concrete optical light microscopy is used to characterize the microstructure of concrete aggregates to assess the quality for application. Thereby the optical light microscope has the benefit of viewing large areas of thin sections and to describe the granular nature, microstructure and texture of the various minerals. To evaluate to ASR risk of aggregates typically the quartz grains are deployed in more detail. Thus images obtained under crossed polars in the optical light microscope of representative quartz grains of the investigated granodiorite A and B are shown in Figures 3. Obviously the quartz grains are of similar size. Under crossed polars undulose extinction indicates that quartz experienced some low temperature deformation. Thin black lines inside the quartz grains are mostly trails of fluid inclusions

or cracks. The granodiorite B quartz additionally shows deformation bands, indicating a little more low temperature deformation signs than found in the quartz of granodiorite A.



Figures 3
Images of quartz microstructure obtained by optical light microscopy under crossed polars. a) large quartz grain in granodiorite A showing patchy to undulose extinction, trails of fluid inclusion and cracks as thin black lines, b) quartz grain in granodiorite B showing undulose extinction, deformation lamellae (grey lines in center), trails of fluid inclusion and cracks as thin black lines

Microstructural features of quartz obtained from EBSD maps

Chemical-mechanical polished sections of aggregates described in Table 1 have been used for obtaining EBSD-OIM mappings. For acquisition of mappings large sample areas containing only (respectively mainly) quartz, were selected. The mapping data has been processed by software OIM analysis as described in the previous section. To smooth out misindexed data points the before mentioned data cleanup procedures have been applied. The cleanup procedures and parameters have been kept constant. Typical information obtained from recorded EBSD pattern is the orientation of the crystal lattice with respect to the polished surface. By OIM analysis the orientation of the various crystal directions is plotted as inverse pole figure (IPF) and the EBSD mapping area is colored in the same manner (Figures 4). Additional information is obtained from grayscale image quality (IQ) maps. Thereby the contrast of each EBSD pattern of the mapping is transferred into a grayscale image (Wright, S.I. & Nowell, M.M., 2006). Thus image quality correlates with changes in grain orientation, elemental composition, voids/cracks, grain boundaries and strain (Wright, S.I. & Nowell, M.M., 2006). Superposition of grayscale image quality maps and inverse pole figure (IPF) maps give a fairly good representation of crystal orientation changes and indicate areas with low or no diffraction information. From crystal orientation maps also distribution of grain boundaries can be deduced. Grain boundaries can also be specified by their rotation angle (i.e. low angle or high angle boundaries and twin boundaries). Figures 4 depict colored IPF maps superimposed with grayscale image

quality map and identified grain boundaries (including four different ranges of boundary rotation angles see legend).

Comparing granodiorite A and B it becomes obvious that in the B case much more grain and subgrain boundaries are detected (colored lines in Figures 4). In the granodiorite A quartz the undulose extinction observed in the optical light microscopy mostly correlates not with detectable subgrain boundaries (i.e. misorientation angle to low for the selected EBSD mapping condition). But the deformation bands (as observed by optical light microscopy as well) are clearly identified by subgrain boundaries (vertical red lines in left side of Figure 4b). For comparison Figure 4c depicts an EBSD-OIM mapping of a deformation-free quartz druse. There quartz grain boundaries are straight and subgraining is rarely found. Thus OIM maps can be used to clearly observe grain boundary structure (straight or lobate), identify misorientation of grain boundaries, i.e. imaging subgrain boundaries as hint for accumulated dislocations and to detect crystallographic defined grains (i.e. areas with similar crystallographic orientation). For assessing dislocation and deformation of quartz it is thus very interesting to quantify subgrain and also grain boundaries because they can be taken as clear indication for increased deformation / accumulated dislocations.

Quantification of number fraction per sample area of various types of quartz grain boundaries is shown in Figure 5. There it is clearly shown that the quartz of granodiorite A always has a lower number fraction of grain boundaries (i.e. very large grain size). The quartz of granodiorite A possesses a significantly fewer amount of low angle boundaries (2-5° misorientation angle) and a fewer amount of Dauphinè twin grain boundaries. Since these grain boundaries are indicators for crystal dislocations caused by rock deformation we can assume that the granodiorite B experienced some more deformation than the granodiorite A sample. Further indicator for progressing quartz deformation is the occurrence of mechanical Dauphinè twin boundaries (Menegon, L., et al. 2011). Thus Dauphinè twin boundaries have been quantified by OIM analysis (Figure 5). Clearly the granodiorite B has increased amount of Dauphinè twin boundaries and this can be taken as further hint for the increased deformation of the aggregate. For comparison grain boundaries have been analyzed in strain free druse quartz (Figure 5). As typical for static crystallized quartz (i.e. no deformation) the druse quartz dominantly contains grain boundaries with misorientation angle > 15°. Also Dauphinè twin boundaries are detected in the druse quartz but here it is attributed not to mechanical induced twinning but to growth twining (Piazolo S., et al. 2005).

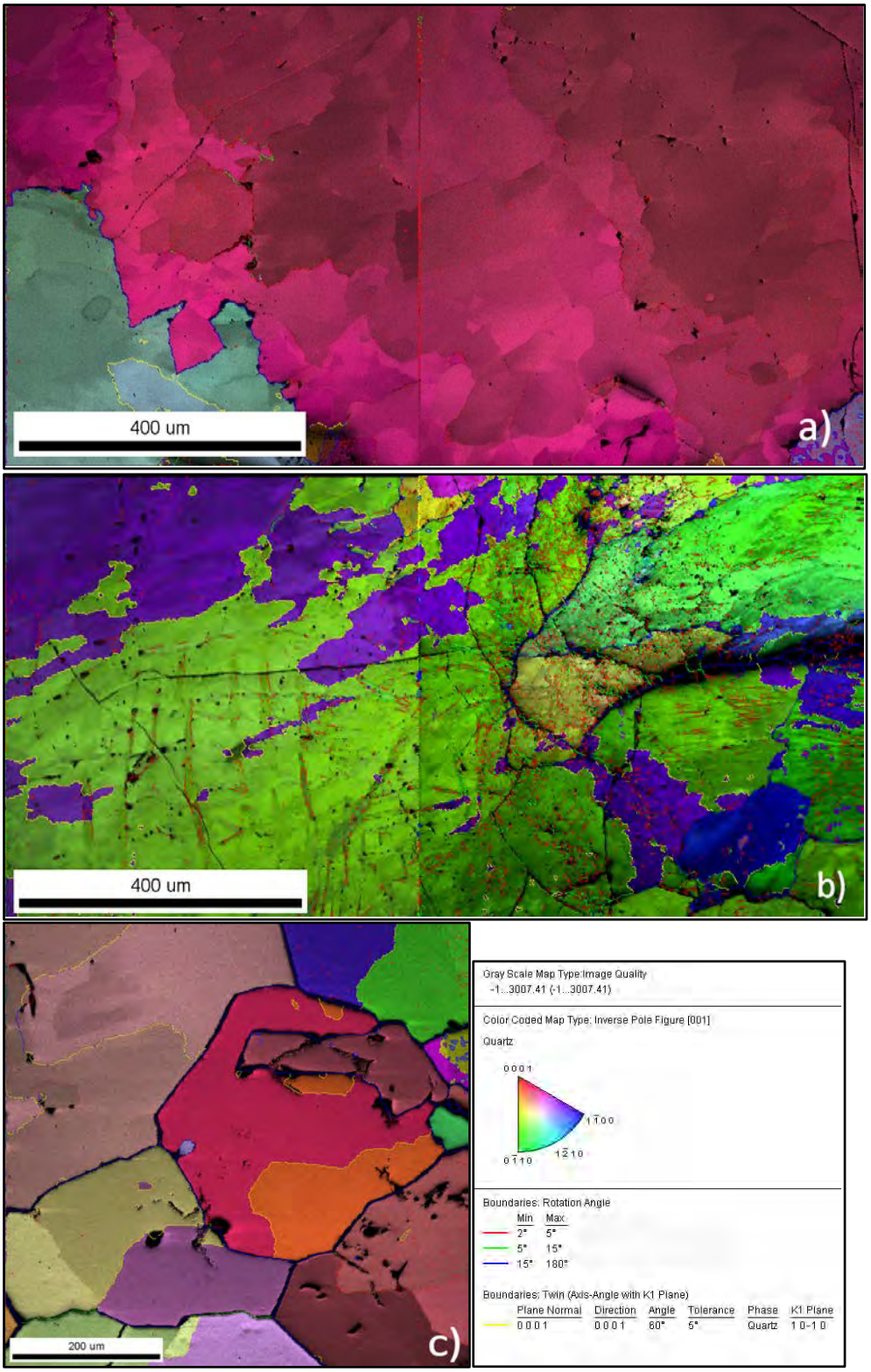


Figure 4

Colored Inverse Pole Figure (IPF) maps superimposed with grayscale image quality maps and colored grain boundaries (see legend bottom right side). (a) quartz grains in ASR neutral granodiorite A, (b) quartz grains in ASR prone granodiorite B (c) quartz grains in undeformed quartz druse.

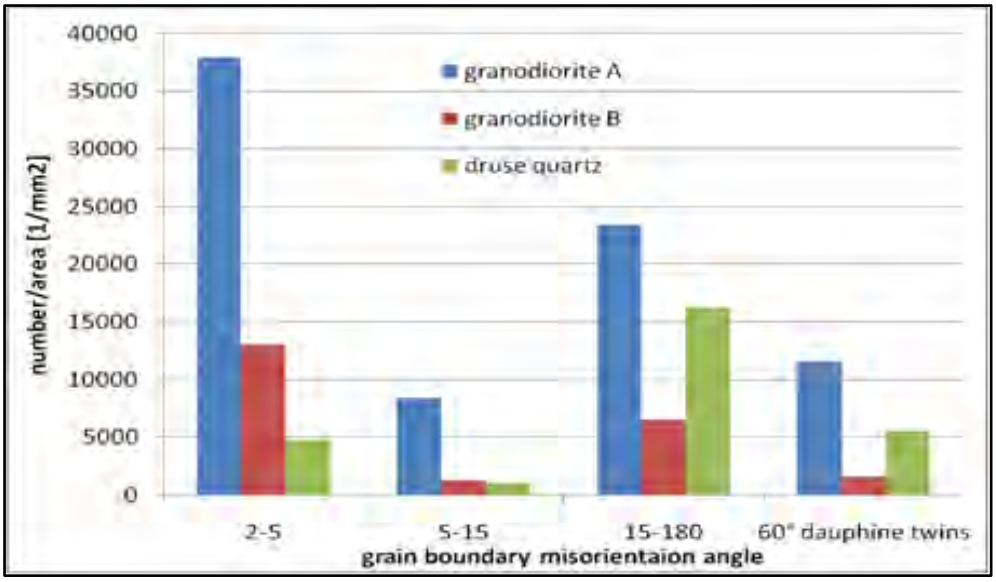


Figure 5
Number of grain boundaries per sample area in dependence of their misorientation angle. ASR prone granodiorite B shows increased amount of grain boundaries (angle > 15 °) and subgrain boundaries (angle < 15°) for comparison grain boundaries of a strain free quartz druse is shown.

Comparison of EBSD mappings on quartz before and after etching in NaOH

After EBSD-OIM mapping and SE imaging of the aggregates sections the surfaces of the samples were exposed to 2.5 M NaOH solution in order to simulate the pH environment of concrete (> pH 13.5). For comparison etching was also recorded for

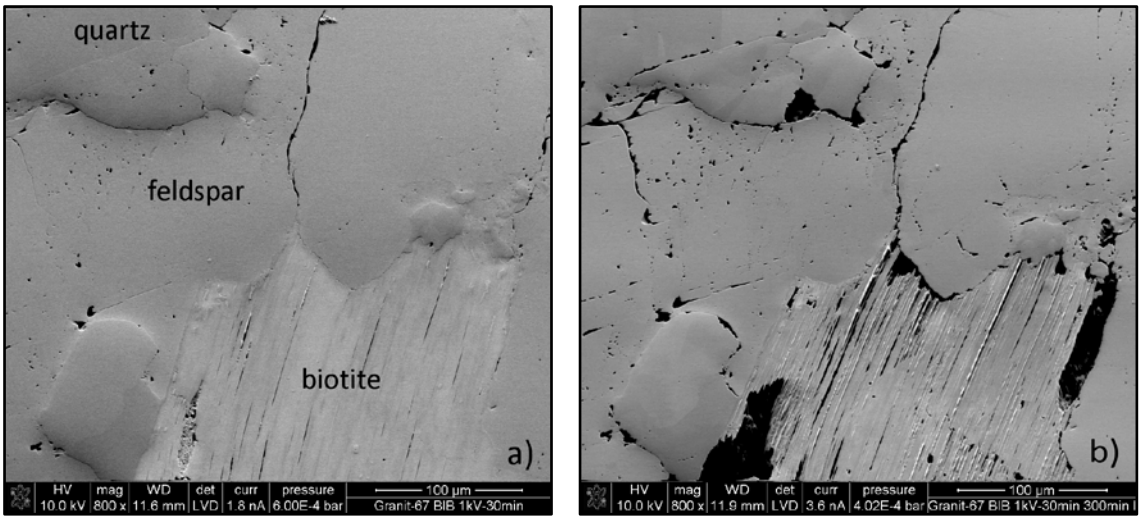


Figure 6
SE images of (a) polished surface of ASR neutral granodiorite A (b) after 5 h of etching in 2.5 M NaOH.

feldspar and mica containing sample sites. SE images before and after etching show that also mica and especially the very porous feldspar minerals show dissolution structures in NaOH solution (Figures 6).

Figures 7 show IQ maps and grain boundaries (Fig. 7a) respectively SE images of surfaces of quartz in granodiorite B sample before and after 1 d etching in NaOH solution (Figs 7 b & c). Obviously at the shown magnification, mainly cracks/voids and grain boundaries with misorientation angle > 15° are eroded by alkaline solution. EBSD mappings at successively etched quartz surfaces of granodiorite B sample have been carried out also at increased magnification. Results of OIM analysis after slight and strong etching are shown in Figures 8.

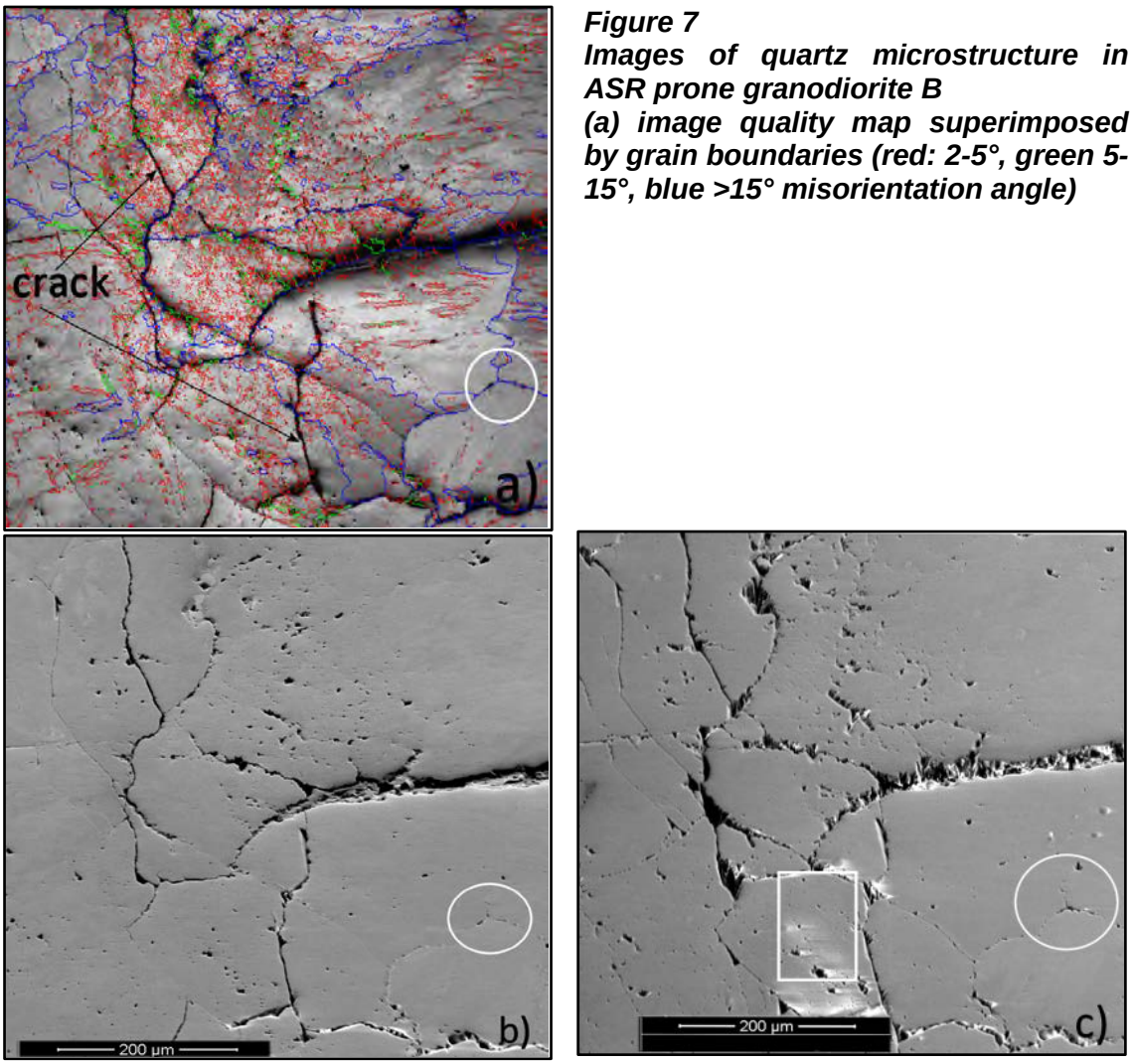


Figure 7
Images of quartz microstructure in ASR prone granodiorite B
(a) image quality map superimposed by grain boundaries (red: 2-5°, green 5-15°, blue >15° misorientation angle)
(b) SE image before etching and (c) after 1d etching in 2.5 M NaOH. White square indicates location of EBSD mapping showed in Figs. 8. White circle highlights dissolution at intersecting grain boundaries.

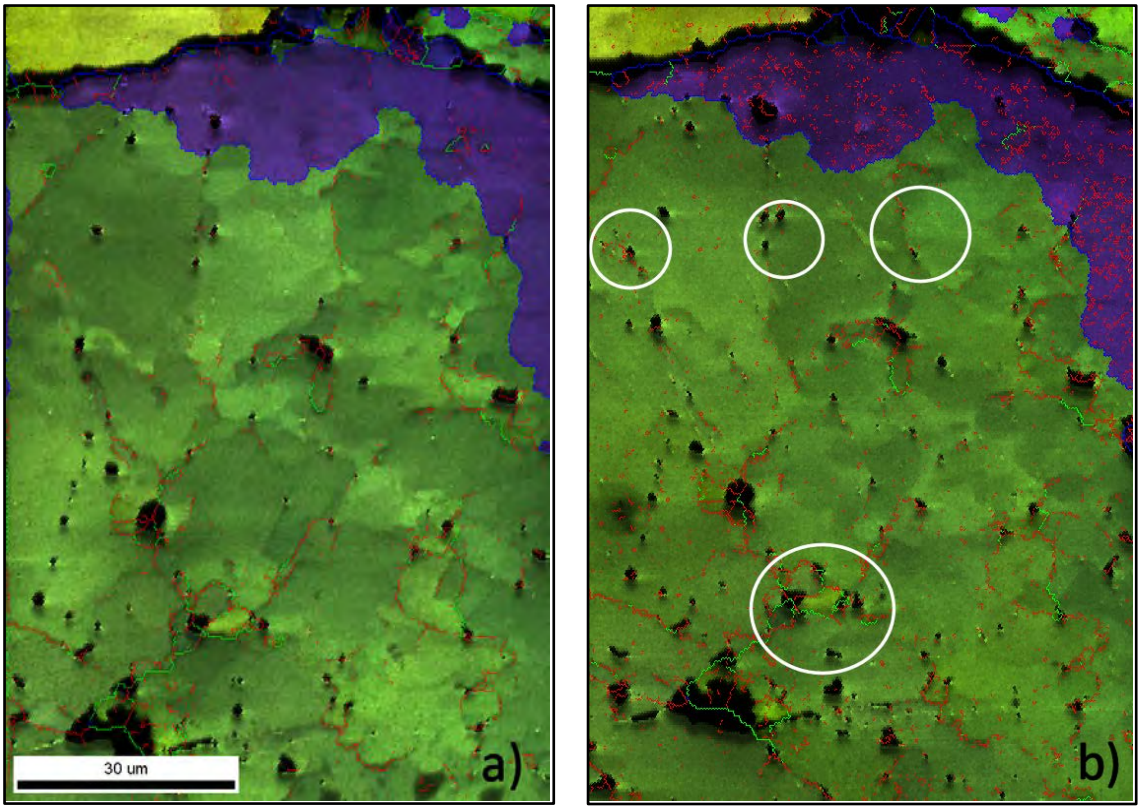


Figure 8
Quartz microstructure in granodiorite B documented by inverse pole figure maps superimposed by image quality maps and grain boundaries (red lines: 2-5°, green lines 5-15°, blue lines >15° misorientation angle) of area indicated by white square in figure 5c. (a) after slight etching (2.5 h) (b) after 1 d of etching in 2.5 M NaOH.

White circles highlight locations where after prolonged etching additional voids are generated. Typically these voids/etch pits occur along subgrain boundaries and especially abundant at junctions of subgrain boundaries. Thus it is concluded that identification of quartz subgrain boundaries by OIM analysis is a valuable tool to characterize solubility behavior of aggregates in high pH environment.

Conclusions

The study was aimed as preliminary test to evaluate the applicability of EBSD-OIM analysis for characterization of concrete aggregates with respect to their ASR risk.
EBSD analysis can only be carried out if sample preparation of aggregates removed all lattice defects induced by mechanical sectioning and polishing of the sample. Thus it was compared whether chemo-mechanical or Broad Ion Beam (BIB) argon polishing is better suited to prepare samples. In conclusion both methods allow concrete aggregates to be prepared for EBSD analysis. Chemo-mechanical polishing appears to be less time consuming, the optional etching of surfaces by BIB opens further possibilities to selectively enhance microstructural features (grain boundaries etc.).

EBSD-OIM was applied to crushed concrete aggregates known for their differing behavior with respect to ASR damage. The more ASR stable granodiorite A showed fewer amount of subgrain and deformation twin boundaries than the ASR prone granodiorite B. This clearly indicated that the granodiorite B experienced some more deformation than the granodiorite A and thus contains more dislocation defects.
Etching of sample surface in alkaline environment (2.5 M NaOH) revealed strong etching after 5 hours and one day. Besides quartz, etching was also recognized on biotite and feldspar minerals. Comparison of etching effects on cracks, grain and subgrain boundaries within quartz clusters revealed that significant dissolution occurred along cracks and grain boundaries (> 15 ° misorientation angle) but also along subgrain boundaries etching were observed.
Thus for further investigation of microstructure of concrete aggregates EBSD-OIM can help to differentiate quartz microstructural features that are not distinguishable by optical light microscopy.

Acknowledgements

Work is supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG, research Grant numbers MO 1054/5-1 und LU 1652/4-1, SF 1498-TP 5.

References

- Adams B L., Wright S. I., Kunze K., 1993. Orientation imaging: The emergence of a new microscopy. Metallurgical Transactions, A 24, 4 819-831.
- Broekmans M.A.T.M., 2004. Structural properties of quartz and their potential role for ASR. Materials Characterization, 53 2-4, 129-140.
- Del Amo G. D., Pérez C. B., 2001. Diagnosis of the alkali-silica reactivity potential by means of digital image analysis of aggregate thin sections. Cement and Concrete Research, 31 10, 1449-1454.
- Fernandes I., Broekmans M.A.T.M., Nixon P., Sims I., Dos Anjos Ribeiro M., Noronha F., Wigum B., 2013. Alkali-silica reactivity of some common rock types. A global petrographic atlas. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 46 2, 215-220.
- Giebson C., Seyfarth K., Stark J., 2010. Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements. Cement and Concrete Research, 40 4, 537-545.

- Halfpenny A., Hough R.M., Verrall M., 2013. Preparation of samples with both hard and soft phases for electron backscatter diffraction: Examples from gold mineralization. Microscopy and Microanalysis, 19 4, 1007-1018.
- Humphreys F.J., 2001. Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. Journal of Materials Science, 36 16, 3833-3854.

- Ichikawa T., Miura M., 2007. Modified model of alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, 37 9, 1291-1297.
- Kawamura M., Takeuchi K., Sugiyama A., 1994. Mechanisms of expansion of mortars containing reactive aggregates in NaCl solution Cement and Concrete Research 24, 621–632
- Kerrick D.M., Hooton R.D., 1992. ASR of concrete aggregate quarried from a fault zone: Results and petrographic interpretation of accelerated mortar bar tests. Cement and Concrete Research, 22 5, 949-960.
- Leemann A., Holzer L., 2005. Alkali-aggregate reaction-identifying reactive silicates in complex aggregates by ESEM observation of dissolution features. Cement and Concrete Composites, 27 7-8, 796-801.
- Locati, F., Marfil, S., Baldo, E., 2010. Effect of ductile deformation of quartz-bearing rocks on the alkali-silica reaction. Engineering Geology, 116 1-2, 117-128.
- Marinoni, N., Broekmans, M.A.T.M., 2013. Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index. Cement and Concrete Research, 54, 215-225.
- Menegon L., Piazolo S., Pennacchioni G., 2011. The effect of Dauphiné twinning on plastic strain in quartz. Contributions to Mineralogy and Petrology, 161 4, 635-652.
- Nowell M.M., Wright S.I., 2005. Orientation effects on indexing of electron backscatter diffraction patterns. Ultramicroscopy, 103 1, 41-58.
- Piazolo S., Prior D.J., Holness M.D., 2005. The use of combined cathodoluminescence and EBSD analysis: a case study investigating grain boundary migration mechanisms in quartz. Journal of Microscopy ,217 152–161.
- Prior D.J., Boyle A.P., Brenker F., Cheadle M.C., Austin D., Lopez G., Peruzzo L., Potts G.J., Reddy S., Spiess R., Timms N.E. Trimby P., Wheeler J., Zetterström L., 1999. The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks. American Mineralogist, 84 11-12, 1741-1759.
- Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. 2009. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Springer Verlag
- Shayan A., 1993. Alkali reactivity of deformed granitic rocks: A case study. Cement and Concrete Research, 23 5, 1229-1236.
- Sims I., Nixon P., 2003. RILEM recommended test method AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates - Petrographic method. Materials and Structures/Materiaux et Constructions, 36 261, 480-496.
- Stark, J., Seyfarth, K., 2008. Assessment of specific pavement concrete mixtures by using an ASR performance-test. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13th ICAAR, Trondheim, Norway, 320-329.
- Stark, J., Wicht, B., 2013. Dauerhaftigkeit von Beton. 2. Auflage, Springer Verlag.
- Taylor H. F. W., 1997. Cement Chemistry. Second edition, Thomas Telford Ltd. 480 pp.
- Wenk H.-R., Monteiro P.J.M., Shomglin K., 2008. Relationship between aggregate microstructure and mortar expansion. A case study of deformed granitic rocks from the Santa Rosa mylonite zone. Journal of Materials Science, 43 4, 1278-1285.

- Wigum, B.J., 1995. Examination of microstructural features of Norwegian cataclastic rocks and their use for predicting alkali-reactivity in concrete. Engineering Geology, 40 3-4, 195-214.
- Wright S.I., 2006. Random thoughts on non-random misorientation distributions. Materials Science and Technology, 22 11, 1287-1296.
- Wright S.I., Nowell M.M., 2006. EBSD image quality mapping. Microscopy and Microanalysis, 12 1, 72-84.
- Wright S.I., Nowell M.M., Field D.P. 2011. A review of strain analysis using electron backscatter diffraction. Microscopy and Microanalysis, 17 3, 316-329.

Corresponding author:
Dr. rer. Nat. Bernd Möser bernd.moeser@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Müller, H. S., Djuric, Z., Haist, M., Sester, J., Hardy, E. H.

Frost-attack on concrete – New findings on the mechanisms and prognosis of the degradation process

Frostangriff auf Beton – Neue Erkenntnisse zu den Mechanismen und zur Prognose des Schädigungsprozesses

1. Introduction

One of the most relevant environmental exposures for concrete structures in moderate climate zones such as northern Europe is the frost attack. Frost damage occurs when several unfavourable conditions are met at the same time. These conditions include numerous freeze-thaw cycles with low temperatures in combination with sufficient water influx to the building element and insufficient frost resistance of the particular concrete. Hereby the water content of the pores can significantly exceed the one reached by the capillary suction. Upon reaching a critical value of saturation structural damages, i. e. the formation of cracks, can occur eventually within only one freeze-thaw cycle.

Modelling the frost degradation process as a function of time is extremely difficult and so far no appropriate model for concrete is available. Against this background and the fact, that frost damage is a result of the expansion of the freezing pore water, it is necessary to quantify the water uptake during the frost exposure, in other words to quantify the initiation phase. The paper presents two important deterioration time laws up to now and shows some new results of the analysis of time-dependent and spatially resolved water transport during the freezing and thawing process.

In gemäßigten Klimazonen wie Nordeuropa stellt der Frostangriff eine maßgebliche Beanspruchung dar. Ein Frostschaden tritt auf, wenn mehrere ungünstige Randbedingungen gleichzeitig erfüllt sind, wie u. a. häufige Frost-Tauwechsel mit tiefen Temperaturen in Kombination mit ausreichendem Wasserzutritt zum Bauelement sowie eine ungenügende Frostbeständigkeit des verwendeten Betons. Dabei kann der Wassergehalt im Porenraum des Betons signifikant den Wassergehalt, der sich bei reinem kapillarem Saugen einstellt, überschreiten. Sobald ein kritischer Wert der Sättigung erreicht wird, können Schädigungen (z. B. in Form von Rissen) ggf. innerhalb eines Frost-Tauwechsels auftreten.

Derzeit existieren keine geeigneten Modelle zur Beschreibung einer Frostschädigung im Beton, da die zeitabhängige Schädigungsmodellierung äußerst komplex ist und bislang nicht vollständig geklärt wurde. Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass die Frostschädigung aus der Expansion des gefrierenden Porenwassers resultiert, ist es erforderlich, die Wasseraufnahme während der Frostbeanspruchung zielsicher zu quantifizieren. Der vorliegende Beitrag beleuchtet zwei maßgebende Schädigung-Zeit-Gesetze und zeigt neue Ergebnisse des zeit- und ortsaufgelösten Wassertransportes während des Frost-Tauprozesses.

2. Physical mechanisms of frost damage

The deterioration of concrete caused by freeze-thaw action is directly linked to the formation of ice on the concrete surface within its porous microstructure. During the phase change from liquid to solid, water exhibits a volume dilatation of approx. 9 vol.-%. In case the degree of water saturation in the pores exceeds a defined critical value – the so-called critical degree of saturation S_{crit} – the remaining pore space is not sufficient for the volume expansion of freezing water [1]. The freezing water causes a burst pressure in the pores which can lead to large tensile stresses in the surrounding hardened cement paste. Exceeding the tensile strength of the cement paste this pressure gives rise to an internal cracking and thus to a progressive destruction of the concrete [2, 3], see Fig. 1 (left). Against this background, the degree of water saturation of the pore system is essential for the formation of damages within the concrete. As damages virtually occur instantaneously when the critical saturation is reached [4, 1], modelling the deterioration behaviour of concrete must focus on the description of its saturation behaviour.

As can be seen from Fig. 1 (left) by comparing the water uptake of concrete subjected to pure capillary suction and to a repeated freeze-thaw loading, respectively, within the so-called CIF-Test (Capillary Suction, Internal Damage and Freeze-thaw Test, see [5]), the water uptake resulting from freezing and thawing by far outweighs the one from classical transport processes such as capillary suction or diffusion (see also [6]). This was explained by Setzer with the so-called “micro ice lens model”, which can be illustrated using Fig. 2 [7, 8, 9].

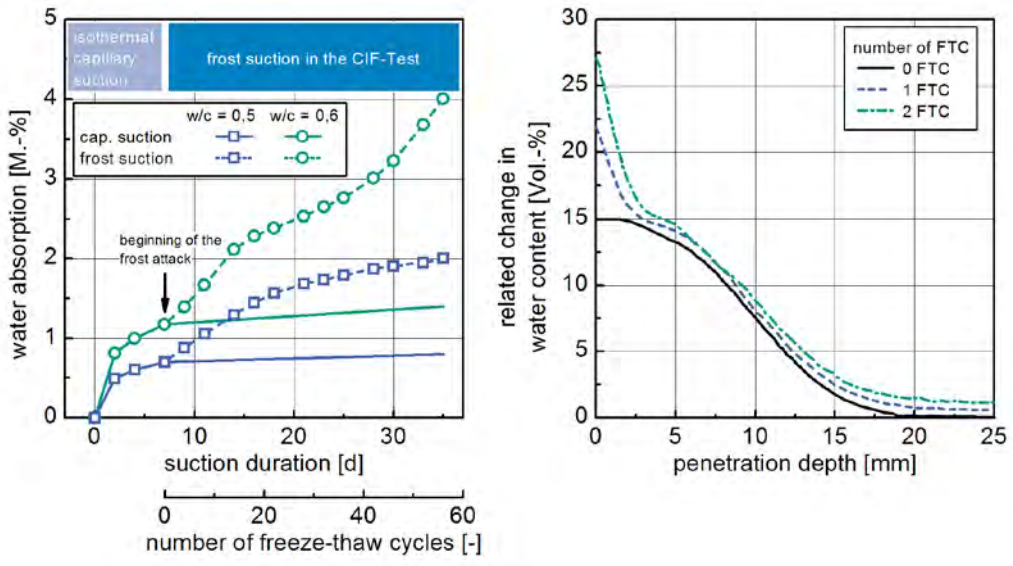


Fig. 1: Water absorption of two different concretes with water/cement ratios (w/c) of 0.5 and 0.6 during capillary suction and frost suction in the CIF-Test (dashed lines: data from [10]; left). Related water content change as a function of the distance from the hardened cement paste surface before and after the frost exposure determined using thermo dynamical calculations [6] (right)

The time development of the temperature and the resulting strain deformation of a concrete structural element as well as the involved physical processes during the freeze-thaw action are shown in Fig. 2. Essential for understanding the mechanisms of

freeze-thaw damaging is the fact that the freezing temperature of water is strongly influenced by surface forces. As the surface forces strongly increase with reducing pore size, the freezing behaviour of the pore water thus is a function of the pore size distribution of the concrete.

For reasons of simplification, in Fig. 2, concrete is considered as hardened cement paste with very fine gel pores and larger capillary pores, which are both embedded in the hydration products. During cooling below 0 °C, at first water freezes on the concrete's surface (Fig. 2, stages 1 and 2) whereas the water in the gel and capillary pore system still is in the liquid state at this point [2, 8]. If the temperature is further reduced, the water contained in the larger capillary pores begins to freeze (see Fig. 2, stage 3) whereas in the gel pores it is still at the liquid state. For stationary conditions, the capillary pores contain a defined amount of ice, whereas the remaining volume is filled by air with a specific humidity. Being in contact with the ice, the humidity of the air is strongly reduced by condensation and freezing. This water loss is compensated by a transport of liquid water from the gel pores to the capillary pores and thus manifests itself macroscopically in concrete shrinkage (so-called frost shrinkage).

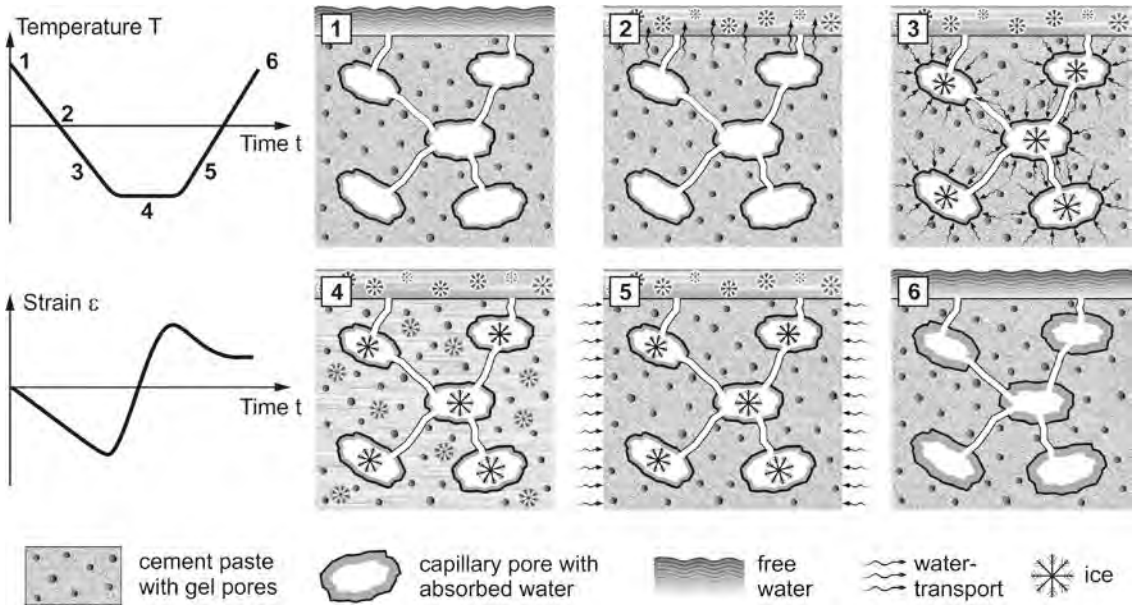


Fig. 2: Schematic deformation behaviour of hardened cement paste during the freeze-thaw test after repeated freeze-thaw cycles including schematic representation of physical processes in the hardened cement paste for each state

Only at very low temperatures below approx. -25 °C the water which is trapped in the smallest capillary pores changes its phase state and freezes (Fig. 2, stage 4, see also [11]). This results in a pronounced volume expansion of the sample and – due to the ice pressure – to initial micro-structural changes such as crack formation.

During the thawing process, at first ice contained in the gel pores and in the very fine capillary pores begins to melt (Fig. 2, stage 5). Due to the water loss the gel pores experienced during the previous freezing process in combination with the micro-structural damages of the hardened cement paste that surrounds the pores, negative pressure has been generated, which can be reduced only by water absorption, i. e. by

an overall increase of the degree of saturation. This process is described as the frost suction [11, 9]. As a prerequisite, liquid water e. g. on the concrete's surface must be available at this time. This is especially true when the concrete surface is treated with de-icing salts (e. g. chlorides) so that the freezing point of free water at the surface is highly reduced. As a consequence water loaded with chlorides is sucked into the pore system and due to the diffusion effects provokes a further increase of the degree of saturation (Fig. 2, stage 6). Structural damage of hardened cement paste on the micro-level manifests itself in a remaining residual strain and in a significantly increased water saturation, see e. g. [12].

With regard to the described deterioration process it is important to note that both the saturation front and thus the deterioration are unidirectional processes, progressing from the concrete surface into the concrete. Results presented by [6] using a thermodynamic model show that the changes in the water saturation of the concrete are normally limited to the top millimetres below the concrete's surface, see Fig. 1 (right). Experimental evidence for these results is however missing so far.

3. Deterioration time laws

Deterioration time laws are mathematical models which describe for instance the scaling or the internal damage (internal cracking) of concrete as a function of time and other parameters. Two of the most important frost models are discussed below. In case of freeze-thaw action (with or without de-icing salt), the modelling turns out to be extremely difficult. Although with Setzer´s micro ice lens model in principle the physical processes of the frost damage are understood, only a very restricted prediction of the saturation and the damage behaviour of concrete at a given freeze-thaw alternating action is feasible so far. This is mainly due to the fact of the nearly endless range of possible freezing temperatures, temperature gradients and moisture supply scenarios, which interact via the pore radius freezing point relationship, as the cement paste matrix of the concrete features a very large number of different pore sizes [13, 14].

3.1. Model by Sarja and Vesikari

The deterioration time law of Sarja and Vesikari [15] allows the determination of the annual scaling of the concrete surface based on empirical data, see Eq. 1:

$$r(t) = c_{env} \cdot c_{cur} \cdot c_{age} \cdot a^{-0,7} (f_{ck} + 8)^{-1,4} \cdot t \quad (1)$$

where r(t) represents the concrete scaling [mm]; t is the time [year]; c_{env} is a coefficient considering the intensity and the frequency of the frost loading [-]; c_{cur} is a coefficient considering the curing quality [-]; c_{age} is a coefficient considering the concrete aging and the applied additives [-]; a is the air content [%] and f_{ck} is the characteristic compressive cube strength of concrete at 28 days [MPa].

The curing coefficient is calculated from Eq. 2:

$$c_{cur} = \frac{1}{0.85 + 0.17 \cdot \log_{10}(d)} \quad (2)$$

where d denotes the curing time [days].

The ageing coefficient is calculated from Eq. 3:

$$c_{age} = \frac{1}{1 - 0.045p_{sf} - 0.008p_{sl} - 0.001p_{fl}} \quad (3)$$

where p_{sf} equals the proportion of silica fume with respect to the total weight of binder [%]; p_{sl} is the proportion of blast furnace slag with respect to the total weight of binder [%] and p_{fl} is the proportion of fly ash with respect to the total weight of binder [%].

The environmental coefficient c_{env} can be estimated using Tab. 1 depicting the intensity of the frost exposure.

Tab. 1:
Classification of conditions and the determination of the environmental coefficient c_{env} [15]

Class	Conditions	c_{env}
1	**Very hard** (frost, snow, ice, numerous freeze-thaw cycles, salt water or deicing salts, temperature and moisture variations)	80 - 160
2	**Hard** (frost, snow, ice, numerous freeze-thaw cycles, constant contact with water (no chloride), temperature and moisture variations)	40 - 80
3	**Moderate** (normal outdoor conditions, freeze-thaw effect)	20 - 40
4	**Favourable** (no freeze-thaw effect)	< 20

Eq. 1 shows that the intensity and the frequency of frost loading as well as the properties of the concrete are considered by the model. The climatic conditions are incorporated in the environmental coefficient c_{env}, which is subdivided in four classes (Tab. 1). Here a differentiation between a pure frost loading and a combined frost loading with chloride actions is possible. Adjacent to the characteristic compressive strength and the air content, the addition of pozzolanic additives can be taken into account by introducing the coefficient c_{age} representing the effective age of the concrete. Finally the curing quality is also considered by the model.

3.2. Model by Fagerlund

The deterioration time law by Fagerlund is directly based on physical processes which are taking place in the material structure during the freeze-thaw loading [4, 16, 1]. According to Fagerlund, damage occurs nearly instantaneously when the degree of saturation reaches a defined critical value S_{crit}. Hence, Fagerlund in his work focused on the modelling of the saturation process. Thereby the saturation course can be separated in two phases. The first phase is characterized by a very fast capillary suction process S_b (see Eq. 4). The maximum saturation which can be achieved by this process however is limited by the gaseous phase in the pores, i. e. the air. For this reason not every pore is completely saturated during capillary suction. The remaining air slowly dissolves within the pore water in the second phase of the saturation process. Consequently the saturation increases also after the end of capillary suction (see Eq. 4).

$$S(t) = S_b + a \cdot t^d \leq S_{crit} \quad (4)$$

where S(t) represents the degree of concrete saturation with time t [-]; S_b is the degree of saturation due to a fast capillary water absorption [-]; t is the time [days]; a and d are material coefficients [-] and S_{crit} is the critical degree of saturation, from which one freezing action of concrete leads to damage.

When the degree of pore saturation S(t) reaches a critical value S_{crit}, the concrete will lose its frost resistance [17]. The value S_{crit} depends on the concrete composition and structure and can be determined in frost-tests by plotting the relative dynamic elastic modulus $E_{dyn,rel}$ as a function of the degree of water saturation. According to Fagerlund, when $E_{dyn,rel}$ reaches a value below e. g. 90 % of its original value without freezing, a critical saturation is reached [18].

From Eq. 4 it is clear that with Fagerlund´s saturation model it is not possible to map the real freeze-thaw action. The second additive term in Eq. 4 is completely independent of the observed loading, such as the temperature or the number of freeze-thaw cycles, which however in reality – according to the micro ice lens theory – lead to the increased saturation and critical degree of saturation in concrete pores [9].

3.3. Evaluation of the presented models

So far, no comparative analysis of the frost models may be found in the literature. The reason for this is to be seen in the fact that the definition of frost damage varies significantly, i. e. from the amount of scaling to the degree of saturation, and is thus not directly comparable.

The model of Sarja and Vesikari [15] directly describes the damage phase and considers both the intensity and frequency of the frost loading as well as the quality and maturity of the used concrete. The large variation in the factor c_{env} however makes it difficult to predict accurately the concrete scaling rate in the practical use. For this purpose, further extensive investigations are necessary. In contrast, Fagerlund´s model [4, 16, 1] describes only the initiation phase, but not the damage process itself. The duration of the initiation phase ($S < S_{crit}$) is greatly underestimated by the model. This deficiency is attributed to the fact that the relationship between saturation and frequency as well as intensity of freeze-thaw loading is not covered by the model. Thus, the entire mechanism of the micro ice lens pump is not included in this model. However, it should be noted that Fagerlund´s model was published earlier than the work of Setzer including his micro ice lens model.

Although with regard to practical applications Fagerlund´s model is less suitable, it has to be regarded as a groundbreaking contribution with respect to the depiction of the physical processes causing frost damage. The limit state S_{crit} closely describes the instance, when damage will start to occur. Hence, Fagerlund's work represents a suitable approach to formulate the time dependent frost damage by modelling the saturation increase during the frost attack with consideration of the principal mechanisms of the micro ice lens model proposed by Setzer [19].

4. Moisture measurement in concrete by NMR methods

The non-destructive and spatially resolved quantification of the water suction of hardened cement paste caused by repeated freeze-thaw cycling with a given temperature development and a defined temperature gradient is essential in the context of a physically correct modelling of progressive saturation. A suitable measurement tool for this is the nuclear magnetic resonance imaging method (NMR). It is primarily known for medical applications, however, NMR has also become popular in many engineering studies, particularly in the field of building materials.

4.1. NMR set-up

For the NMR moisture measurement a BRUKER minispec mq10 NMR Analyzer apparatus was used and equipped additionally with a gradient coil system that is needed for spatially resolved moisture measurements. The system is connected to a computer for the control of long running measurements. The field strength of the B_0-field is 0.235 Tesla and is produced by a permanent magnet system. In the apparatus a glass Dewar tube (inner diameter is 12 mm) with high vacuum and silver coated surface was installed. This serves as a protection against the internal temperature of 40 °C of the magnets and against thermal radiation.

To obtain a relationship between the signal intensity and the moisture content, the free induction decay (FID) was measured. This is the easiest method to get a signal from the entire sample. The spatially resolved data were measured with a single point imaging (SPI) sequence with gradient steps [20]. A detailed description of the measurement set-up can be found in [19].

4.2. Calibration

As previously mentioned, the degree of water saturation plays an important role in view of the freeze-thaw attack. Fagerlund determined experimentally the degree of saturation as follows:

$$S = \frac{v_w}{v_p} = \frac{(m_{act} - m_{105°C}) \cdot \rho_w}{(m_{150bar} - m_{105°C}) \cdot \rho_w} \quad (5)$$

where S represents the degree of saturation [-]; v_w is the total water volume (evaporable at 105°C) [cm³]; v_p is the volume of the pores [cm³]; m_{act} denotes the mass of the sample at the time of the examination [g]; $m_{105\,°C}$ is the mass of the sample after drying at 105 °C [g]; $m_{150\,bar}$ represents the mass of the sample after saturation with water at 150 bar pressure [g]; and ρ_w is the density of water [g/cm³] [4].

This formula was taken as a basis to convert the NMR signal into a degree of saturation. First of all, to ensure a proportional dependency between the measured NMR signal intensity (in the considerable time domain for the intended investigation) and the water saturation, samples with different water/cement ratios and saturation levels were examined. For this, evacuated samples were first saturated in water subjected to an isotropic pressure of 150 bar, weighed and dried slowly afterwards. During the drying process, the sample was weighed repeatedly and the intensity of the NMR signal given by the entire sample was measured (analysed by the FID method), allowing a direct correlation between the NMR signal intensity and the water content of

the sample. Only at the end of the drying process the samples were dried at 105 °C and the values of the saturation degree were determined (see Eq. 5).

Fig. 3 (left) shows the dependency of the signal at times of 37 µs, 52 µs, 102 µs and 202 µs of the ^{1}H relaxation process (called echo time, physical concept of the NMR method see [21]), respectively, exemplary for four hardened cement paste samples (called calibration samples Cal1, Cal2, Cal3, Cal4) with a water/cement ratio of w/c = 0.4. As can be seen from Fig. 3 (left) the signal intensity increases linearly with the degree of saturation within a range of S = 0.65 to S = 1.0. This dependency permits the direct calibration of the spatially resolved signal intensity (measured by the SPI method) into the distribution of the degree of saturation in the sample. So, in the first approach the calibration was taken as follows:

$$S_{NMR} = \frac{I}{I_{S=1}} \tag{6}$$

where S_{NMR} denotes the degree of saturation identified by the NMR; I is the spatially resolved signal intensity over the sample; and $I_{S=1}$ is the spatially resolved signal intensity over the saturated sample measured on equivalent samples.

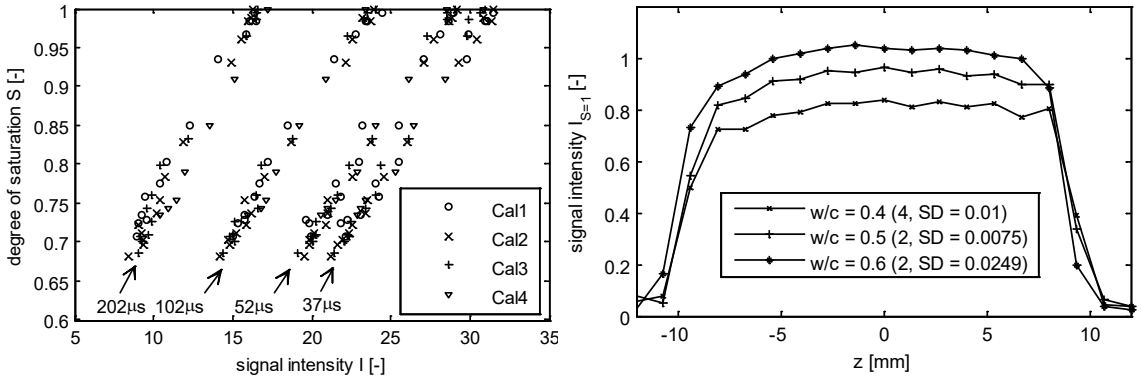


Fig. 3: Degree of saturation subjected to the intensity of the NMR signal at echo times of 37 µs, 52 µs, 102 µs and 202 µs, respectively, for four identical hardened cement paste samples with w/c = 0.4 (left). Spatially resolved signal intensity $I_{S=1}$ measured on fully saturated hardened cement paste samples with different water/cement ratios at an echo time of 60 µs. The amount of measured samples which were taken for the averaging and the standard deviation are given in brackets (right)

In addition to the examination of the NMR signal intensity of entirely saturated samples, the distribution of the water content and the NMR signal intensity, respectively, was analysed. Fig. 3 (right) shows the results obtained from the SPI measurements of the hardened cement paste samples with water/cement ratios of w/c = 0.4, 0.5 and 0.6 which were saturated in water at 150 bar pressure (S = 1). Each curve is generated by averaging the spatially resolved NMR signal intensity $I_{S=1}$ of several samples.

As can be seen from Fig. 3 (right) a spatial resolution of 1.33 mm (between adjacent data points) could be achieved in the experiments, being a good compromise between measurement duration and accuracy. Investigations showed that the resolution could be increased by using later echo-times, however, resulting in a significantly increased measurement duration. The transition from air to the sample results in a sudden

increase in signal intensity, see Fig. 3 (right). Further, Fig. 3 (right) shows that the signal intensity decreases strongly with decreasing water/cement ratio. This may be attributed to the decreasing porosity and thus to the decreasing water content in the sample and the modified NMR relaxation behaviour. Further, against the background of the higher sensitivity of the NMR set-up in the centre of the coil (z = 0) the distribution of the saturated sample can be assumed as homogenous.

5. Experimental

5.1. Freeze-thaw-testing method

The experimental investigation of the water transport during the frost attack was performed on non-air-entrained hardened cement paste with a water/cement ratio of w/c = 0.4 at the age of 6 months. As cement the Portland white cement CEM I 42.5 R with a very low iron content was used. From a larger specimen small samples were extracted with a diameter of 1 cm and a length of 2 cm by core drilling. To get a unidirectional water uptake the generated surface was sealed with an epoxy resin in combination with glass fibres.

As the basic principle for the simulation of the practical frost-attack of hardened cement paste a modified common testing method, the “Capillary suction, Internal damage and Freeze thaw Test” (CIF-Test), was used [5]. The frost testing program is subdivided into two sections:

1. capillary pre-saturation:
   The samples were exposed to demineralized water for three days.
2. cyclic freezing and thawing exposure:
   After the capillary pre-saturation the samples were exposed to the frost attack with a minimum temperature of -10°C and 46 freeze-thaw cycles (FTC, see below).

The test specimens were placed in small containers with demineralized water. For the simulation of the freeze-thaw cycles the containers were put into a liquid cooling bath of an insulated CIF-freezer. One freeze-thaw cycle (FTC) took 12 hours and consisted of a 3 hour cooling from 20 °C to -10 °C and holding for 3 hours at -10 °C, 3 hours thawing and finally 3 hours holding at 20 °C. Consequently, a cooling and thawing rate of 10 K/h was applied.

The measurement of the moisture profile was carried out before and after the capillary suction and during the freezing and thawing exposure. Comparing the frost suction to the capillary suction further samples were kept in the water container in a climatic chamber at a temperature of 20 °C. Also on these samples NMR measurements were carried out in order to determine reference values.

5.2. Capillary suction behaviour

The result of the time dependent and spatially resolved water uptake during the capillary suction (without frost exposure) is presented in Fig. 4 (left). Here the water exposed surface is located at approx. z = 7 mm and the centre of the sample is at z = 0 mm. Due to different marginal effects the first 2 mm to 3 mm of the boundary zone and the edges of the samples, respectively, are ignored and not shown.

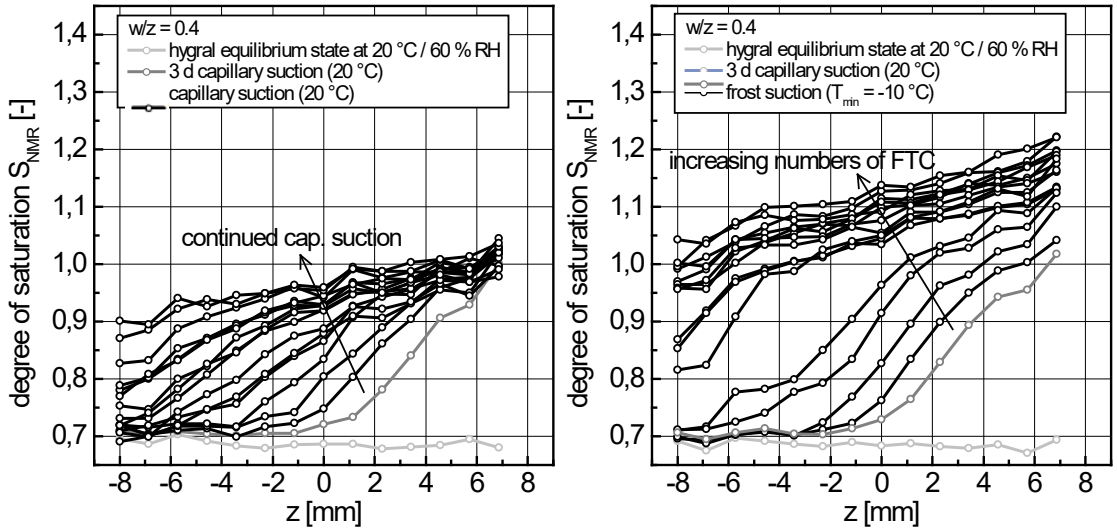


Fig. 4: Saturation profiles over the longitudinal axis z of hardened cement paste cylinders with a water/cement ratio of w/c = 0.4 exposed to capillary suction (left) and freeze-thaw loading (right); results are mean values from 4 experiments each; SPI with 70 µs echo time; measurements on non-frosted samples (cap. suction) were carried out immediately after the corresponding tests on frosted samples, thus for each freeze-thaw-cycle the corresponding behaviour of the non-frosted sample is available

As can be seen from Fig. 4, the gradual water uptake could be closely followed with a longitudinal resolution of 1.14 mm. Before starting the capillary suction test, the samples were stored in a climatic chamber at 20°C/65% RH until reaching the hygral equilibrium state (RH = relative humidity of the ambient environment). The distribution of the saturation degree at this hygral equilibrium state is labelled 20°C/65% RH (see Fig. 4 (left)). At this time the measurement shows a homogeneous distribution of moisture throughout the sample with a saturation degree of S = approx. 0.7. After exposing the surface (z = 7 mm) to water the degree of saturation increases in the first millimetres of the sample. The first profile after water exposure was measured after three days of capillary suction. Here, the degree of saturation rose up to S = 0.9 in the top 5 mm. The NMR measurements were performed after 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 24, 25 and 26 days of capillary suction. In the course of the water uptake two effects were observed. On the one hand the degree of saturation is marginally growing in the area next to the exposed surface up to S = 1.0, and on the other hand the water front is propagating slowly into the sample. After 26 days of the capillary water uptake the water front reached the bottom of the sample with a maximum degree of saturation of S = 0.9.

5.3. Frost suction behaviour

The longitudinally resolved increase of the saturation degree in the sample in dependence of the freeze-thaw cycles is shown in Fig. 4 (right). The resolution was identical to the one obtained in the capillary suction test. Here again the exposed surface is located at about z = 7 mm and the centre of the sample is at z = 0 mm. The homogenous distribution of moisture before the beginning of the test with a saturation degree of about S = 0.7 is also given in Fig. 4 (right). After three days of capillary suction the saturation degree reached a value of S = 0.95 in the first millimetres of the

exposed surface. Thereafter the freeze-thaw attack started. The NMR measurements were performed after 2, 4, 6, 8, 14, 16, 18, 20, 22, 28, 30, 32, 34, 44 and 46 FTC.

As can be seen, the cyclic exposure provokes an increase of the saturation of the sample which significantly outweighs the one from the pure capillary suction at each measurement point of the sample. Furthermore, the water transport process in the longitudinal direction of the sample is accelerated. It is notable, that the saturation degree of S = 1.0 is reached after only 2 FTC and even exceeded. The reason is the dilatation of the freezing water in the pores and the related expansion of the pores. Hence, a damage can be assumed and was detected using microscopy testing.

6. Conclusions

Exposing concrete to a freeze-thaw attack in the presence of water increases the water saturation in the pores which significantly exceeds the saturation reached by capillary suction normally observed on concrete. Upon reaching a critical value of saturation structural damage within the concrete will occur within only one freeze-thaw cycle. Knowing the time-dependent saturation behaviour and the critical saturation value would enable to predict the time when damage starts to occur. Consequently, the ongoing experimental investigations will create a basis for an improved analytical approach to describe and to predict the frost damage process in practice.

The paper shows that using the NMR method the saturation behaviour of hardened cement paste exposed to frost can be detected and quantified with a high spatial resolution and accuracy. Building up on this data, the influence of both concrete-technological parameters (water/cement ratio, porosity and pore structure, etc.) as well as environmental conditions (i. e. temperature, temperature gradients, etc.) on the saturation behaviour of the concrete is closely studied. Establishing this experimental data, a model can be developed that allows a depth resolved prediction of the degree of saturation of the concrete after a certain number of freeze-thaw-cycles with varying minimum temperature.

Acknowledgement

The investigations were realized within the scope of the project MU1368/15-1 “Quantification and modelling of the saturation behavior of hardened cement paste during the frost attack by means of innovative NMR imaging” sponsored by the German Research Foundation (DFG). The authors would like to thank the Foundation for the financial support.

References

[1] Fagerlund, G.: A Service Life Model for International Frost Damage in Concrete. Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 2004

[2] Powers, T.C.: A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete. J. of ACI (1945) 41, 245-272

[3] Helmuth, R.A.: Investigations of the Low Temperature Dynamic Mechanical Response of Hardened Cement Paste. Stanford Univ., Technical Report 154, 1972

[4] Fagerlund, G.: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. Materials and Structures (1977) 10, 58, 217-229

[5] Setzer, M.J.: CIF-Test – Capillary suction, Internal damage and Freeze thaw Test, Reference method and alternative methods A and B. Material and Structures (2001) 34, 9, 515-525

[6] Kruschwitz, J.: Instationärer Angriff auf nanostrukturierte Werkstoffe – eine Modellierung des Frostangriffs auf Beton. Univ. Duisburg-Essen, Cuvillier, Dissertation, 2008

[7] Setzer, M.J.: Physikalische Grundlagen der Frostschädigung von Beton. 6. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Tagungsband (2009), 5-12

[8] Setzer, M.J.: Mikroeislinsenbildung und Frostschaden. Werkstoffe im Bauwesen – Theorie und Praxis, Eligehausen R. (Ed.), Ibidem, Stuttgart, (1999) 397-413

[9] Setzer, M.J.: Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid. J. of Colloid and Interface Science (2001) 243, 193-201

[10] Müller, H.S., Guse, U.: Zusammenfassender Bericht zum Verbundforschungs-vorhaben „Übertragbarkeit von Frostlaborprüfungen auf Praxisverhältnisse“. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Ed.), Berlin, Beuth, 577, 2010

[11] Siebel, E. et al.: Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse. DAfStB, (2005) 560, Beuth, Berlin

[12] Auberg, R.: Zuverlässige Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstandes von Beton mit dem CDF- und CIF-Test. Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, Dissertation, 1998

[13] Powers T. C.: Properties of cement paste and concrete. Proc. Fourth Int. Symp. Chemistry of Cement (1960) 2, 577-609

[14] Setzer, M.J.: Einfluss des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons. DAfStB, (1977) 280

[15] Sarja, A., Vesikari, E.: Durability Design of Concrete Structures. Report of RILEM Techn. Committee 130-CSL, 1996

[16] Fagerlund, G.: Internal frost attack – state of the art. Frost Resistance of Concrete, (1997) 321-338

[17] Model Code for Service Life Design 2006. fib Bulletin 34, Fédération Internationale du Béton, Lausanne

[18] Fagerlund, G.: The international cooperative test of critical degree of saturation method of assesing the freeze/thaw resistance of concrete. Materials and Structures (1977) 10, 58, 219-229

[19] Djuric, Z. et al.: Modelling of the saturation behavior of cement paste during freezing and thawing action. Proceedings of the Third International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, (IALCCE 2012), 462-469

[20] Emid, S, Creyghton, J.: High-resolution NMR imaging in solids. Physical B & C 128 (1) (1985), 81-83

[21] Hardy, E.H.: NMR Methods for the Investigation of Structure and Transport, Springer-Verlag, 2012

Contact Persons:

Prof. Dr.-Ing. Harals S. Müller harald.mueller@kit.edu
Dipl.-Ing. Zorana Djuric zorana.djuric@kit.edu
Karlsruhe Institut of Technology
Gotthard-Franz-Str. 3, 76131 Karlsruhe

S. Lorencik, G. Quercia, A. Lazaro, Q. Yu, H.J.H. Brouwers

Applications of nano-ingredients in building materials

The overall grading of granular building materials determines the properties of the concrete The properties in fresh state (flow properties and workability) are for instance governed by the particle size distribution (PSD), but also the properties in hardened state, such as strength and durability, are affected by the mix grading and resulting particle packing. One way to further improve the packing, performance and sustainability, is to increase the particle size spectrum, e.g. by including particles with sizes below 300 nm. Possible materials which are currently available are ground minerals like limestone and silica fines such as silica flour (Sf), micro-silica (mS) and nano-silica (nS). In this paper examples of the application of nS are presented.
Another possibility of rendering building materials more sustainable is functionalizing, e.g. providing them self-cleaning and/or purifying properties. Possible additions are nano zinc sulfide and titania. In the present paper a number of building materials are discussed that have been treated successfully.

1. Building materials[1] for air quality improvement

The initial idea came with the pioneering paper on water splitting by Fujishima and Honda [1], which paved the way to thousands of manuscripts and patents aiming at utilization of semiconductor photocatalysts for water splitting, water/air purification and self-cleaning surfaces [2]. Nowadays, titanium dioxide (TiO_2), a semiconductor photocatalyst, is one of the most commonly used materials for the implementation of the photocatalytic property into various materials [3-9]. TiO_2 has been tested by many researchers in order to take an advantage of its surface oxidation-reduction processes upon the irradiation by appropriate light [6][10-13]. These processes can result in a reduction or complete degradation of pollutants, in a solid [14, 15], liquid [16, 17] or in a gas phase [6, 10, 18, 19].
Several building materials have been used as carriers for the application of photocatalytic materials, for example concrete [20, 21], mortar [6, 22], clay [23], glass, polymers [5, 7], [24-26]. It can be concluded that the application of photocatalytic materials is more beneficial while applied as a top layer rather than in the entire volume of the product, where most of the photocatalytic materials are hindered, not exposed to the environment and thus not effective.
Indoor environment conditions, such as pollution concentration, pressure, temperature, or light irradiation differ from the outdoor conditions. The biggest differences are: (a) pollution concentration indoors being very often higher than the ambient concentration and (b) type of irradiation which is mostly limited to the visible range indoor in contrast with ultraviolet range present outdoors. Despite that the air treatment is mainly studied through *"active photocatalytic products"*, such as ventilation system containing embedded filter or an electrostatic precipitator with photocatalyst and its own light source [2], the application of *"passive photocatalytic products"* is promising due to the fact that no additional energy is required. These *"passive photocatalytic products"* are in this context photocatalytic building materials.
The testing of the materials/products for the air purification is initially carried-out in a laboratory scale level by applying various reactors and experimental conditions [6, 27-

[1] Building materials for an air improvement are meant here in the context of materials possessing photocatalytic oxidation (PCO) property

29]. The application of passive photocatalytic products shows promising results [3, 4, 6], which allow us to understand the factors that affect the photocatalytic efficiency and the degradation mechanisms [11, 30] of the model pollutants. However, some of the tests do not clearly represent the ability of the photocatalytic materials/products to clean the air in a realistic environment since the experimental conditions are far from being realistic.

Lorencik et al. [5] investigated the possibility of incorporation of a visible light responsive photocatalyst – carbon-doped titanium dioxide (C-TiO_2) – into a water based top coating applied on wall covering. The result showed that stabilized nano-suspension of C-TiO_2 was more suitable for the incorporation due to better distribution of the photocatalyst within the matrix of the polymer. However, an additional step was found to be necessary in order to "activate" the developed product by exposing the photocatalytic particles to environment. Ultraviolet (UV) irradiation pre-treatment was found to be an efficient method for the "activation" since the degradation of NO_x, tested according to ISO 22197-1 under modified conditions (visible light irradiation, lower pollutant concentration and various flow rates), came from inactive material to 10% (after 5 hours of pre-treatment) and later on to 18% (after 10 hours pre-treatment).

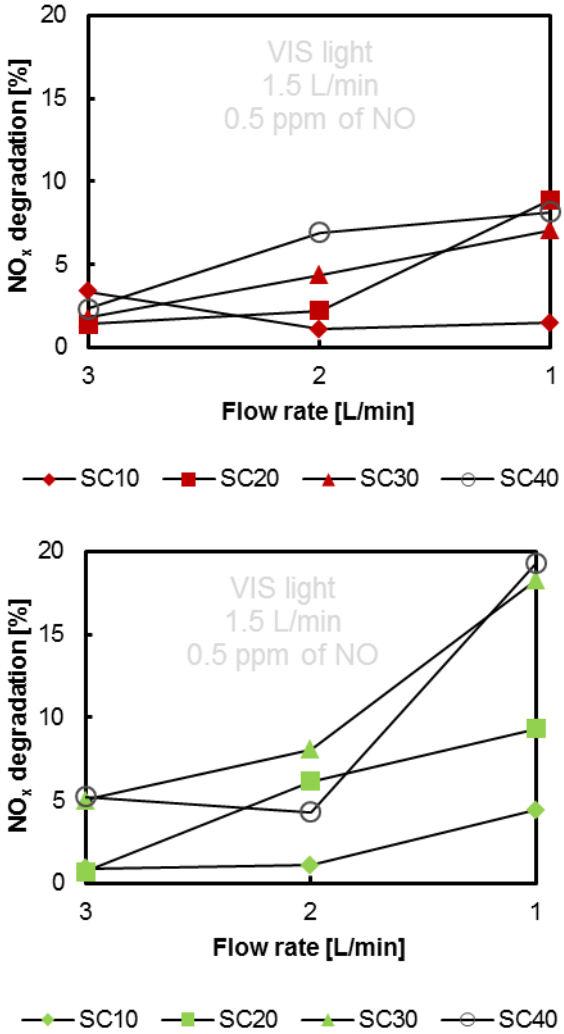


Figure 1. NO_x degradation efficiencies of SC10-40 pre-treated for 5 hours (left) and 10 hours (right) tested under various flow rates.

The effect of the UV pre-treatment was further investigated on coatings containing only by C-TiO_2 in nano-suspension form and incorporated nano-silica applied on the wall covering in various dosages (layers). The results showed that dosage and the silica incorporation has a great effect on the “activation” and final PCO efficiency of the product.

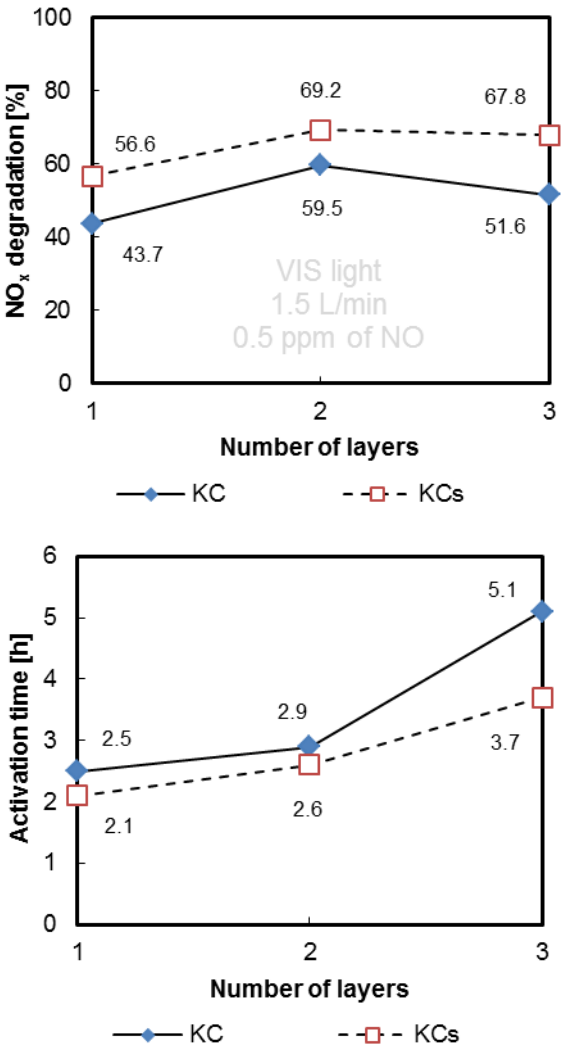


Figure 2. NO_x degradation results (left) and activation times (right) of the developed coatings.

Another work by Lorencik et al. [31] aimed to design an air purifying lightweight concrete with incorporated visible light responsive photocatalyst and zeolite as an adsorption additive to further improve the photocatalytic efficiency. Various experimental conditions, such as flow rate, pollutant concentration and type of irradiation, were applied in this study to investigate their effect.

Table 1. Experimental conditions

	ISO	UV1	UV2	UV3	VIS1
Flow rate [L/min]	3.0	1.5	3.0	1.5	1.5
NO [ppm]	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5

The results showed that all the developed samples possessed excellent NO_x removal efficiency tested under ISO standard conditions (over 50 % degradation in overall). Zeolite addition showed a positive effect on the photocatalytic efficiency leading to enhanced de-NO_x efficiencies. A sample, which contained a combined low amount of lightweight aggregates together with zeolite led to the highest degradation efficiency. The developed samples demonstrated excellent air pollutants removal efficiency under realistic outdoor conditions (e.g. 94% NO_x removal by Mix 5). The developed concrete also possessed very good air purifying performance under realistic indoor conditions (e.g. 37% NO_x removal by Mix 5).
There are several examples of full scale demonstration carried out in order to assess the impact of the developed photocatalytic products on the air pollution [20, 32, 33]. Ballari and Brouwers [20] performed a full scale demonstration of a developed air purifying concrete pavement in Hengelo, The Netherlands.

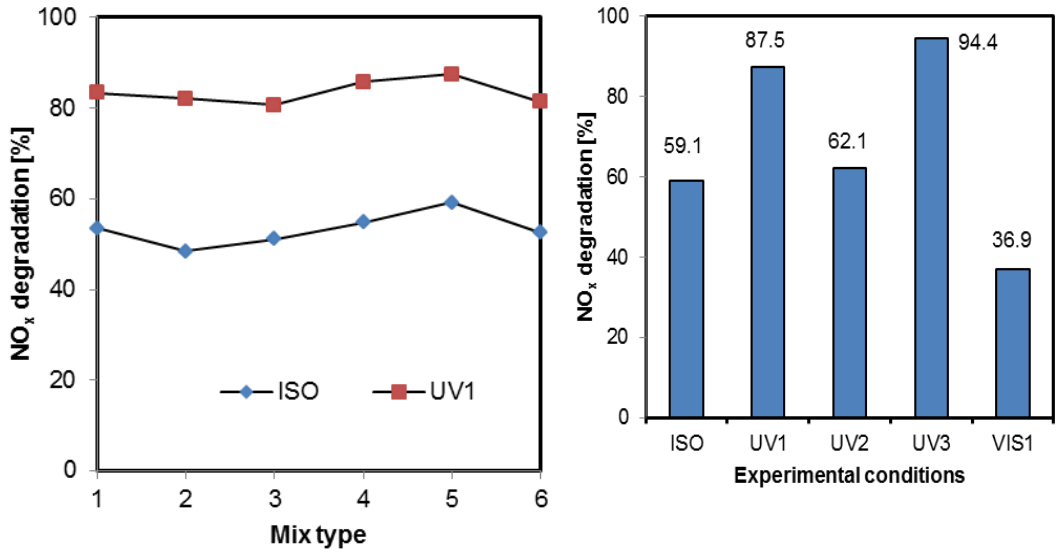


Figure 3. NO_x degradation results under ISO/UV1 conditions (left); NO_x degradation results of the best performing sample under all tested conditions (right).

Ballari and Brouwers [20] monitored traffic intensity, NO, NO_2 and ozone concentration along with temperature, relative humidity, wind speed, wind direction and light (UV/VIS) irradiance on two streets, one paved with the photocatalytic pavement and another one without photocatalytic pavement which was used as a reference. The measurements were performed in the heights of 5, 30 and 150 cm. The results showed that the photocatalytic efficiency is strongly dependent on the conditions, degrading 19% of NO_x in average during the whole day. However, in average, 28% of NO_x was degraded in the afternoons and even 45% of NO_x degradation was observed under ideal conditions (high irradiation and low relative humidity). These results were rather consistent with the lab-scale experiments performed on the same samples where 38% of NO_x was degraded under standard (ISO 22197-1) conditions.

2. An alternative method: the olivine nano-silica (OnS) process

Nanotechnology and nanomaterials have attracted great attention in the previous years as can be seen from the fact that the number of patents has increased by 600% from 1992 to 2002 [34] and the annual global turnover is estimated to increase up to € 1.5

trillion by 2015 [35]. Nano-silica is one of the compounds that is boosting the field of nanomaterials with an annual rise of 5.6% to reach a projected 2.8 million metric tons in 2016 [36]. Likewise, the market is estimated to grow by 7.5% to $6.4 billion [36].
Nowadays, the two most important commercial processes in the production of nano-silica are the thermal route (also known as flame hydrolysis) and the wet route (e.g., the neutralization of sodium silicate solutions). A high temperature process is involved in both production methods. The production of nano-silica by the dissolution of olivine is an interesting alternative to the existing commercial methods because of the good quality of the resulting silica and low energy requirements and CO_2 emissions.

Process description

An alternative synthesis route to the commercial production methods of amorphous nano-silica is the dissolution of silicate minerals in acid. The raw materials employed in this method are olivine ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) and acid (in the present case sulfuric acid). Olivine is a solid solution between forsterite (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4). The crystalline structure of forsterite is represented in Figure 4. Olivine is the fastest weathering silicate due to the absence of Si-O bonds in its structure. In addition, olivine is the most common mineral in the upper mantle and a common mineral in the earth's crust, which makes it a low-price commodity.

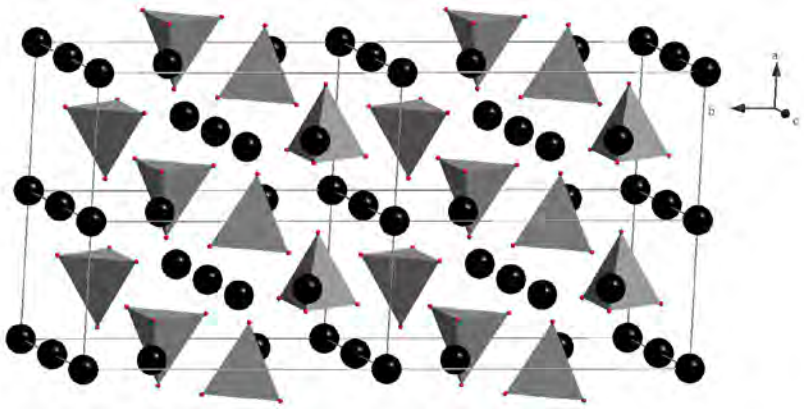


Figure 4. Crystalline structure of forsterite, Mg_2SiO_4.

Where the tetrahedrons are SiO_4 particles with four oxygen atoms at the vertex, and the spheres next to the SiO_4 tetrahedrons are magnesium ions.
The dissolution of olivine in acid at low temperatures (between 50 and 95 °C) produces amorphous silica:

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + 4H^+ \rightarrow Si(OH)_4 + 2(Mg,Fe)^{2+} .$$

The dissolution yields a slurry consisting of a mixture of magnesium/iron salts, amorphous silica, unreacted olivine and inert minerals. Once the reaction is complete, the unreacted olivine and inert minerals are removed from the final suspension by sedimentation. Subsequently, the silica can be cleaned from the resulting mixture by washing and filtering. After the filtration, a cake with around 20 wt.% solid content of

nano-silica is obtained. A flow chart of this process is presented in Figure 5. In addition to the low temperature of this procedure (below 95 °C), it is remarkable that the process is exothermic with a reaction heat of 223 kJ per mole of olivine [37]. The energy generation during the olivine nano-silica (OnS) process for the hypothetical case of an adiabatic reactor is shown in Table 2.

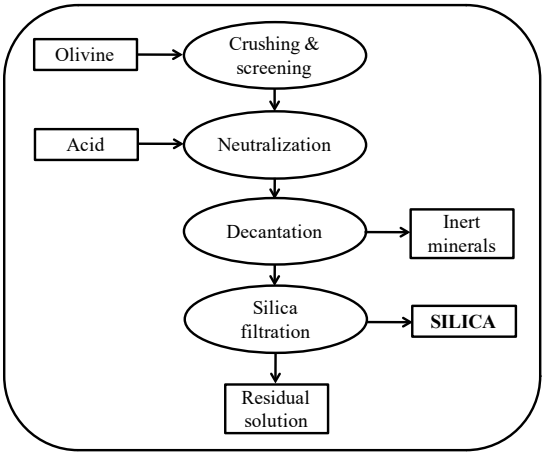


Figure 5. Flow chart of the production of nano-silica by the dissolution of olivine.

When 1.5 moles of olivine react with 1L solution of sulfuric acid 25%, the temperature of the mixture will increase 79 °C. Therefore, the reaction generates more than enough energy to keep the system at the desired temperature (between 50 and 90 °C) provided the reactor is sufficiently insulated. In addition, the dissolution of concentrated sulfuric acid also generates a considerable amount of heat.

Table 2. Energy generation during the olivine nano-silica process.

ΔH_r (kJ/mol)	$V_{H_2SO_4}$ (L)	$m_{H_2SO_4}$ (g)	n_{ol} (mol)	m_{du} (g)	X (%)	Q (kJ)	□T (°C)
223	1	1186	1.5	242	100	333.5	79.3

ΔH_r is the enthalpy of reaction, X the conversion degree of the reaction and Q is the heat generated. Heat capacities of 25% sulfuric acid and forsterite are 3.38 [38] and 0.83 [39] $J \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$, respectively. The heat capacity of dunite has been approximated as the one of forsterite.

Properties of the olivine nano-silica

The olivine nano-silica prepared following the previous production route has a specific surface area between 100 and 500 m^2/g. The silica particles are agglomerated in clusters forming a material with micropores (pores below 2nm), mesopores (pores between 2 and 50 nm) and macropores (pores above 50 nm). The purity content is above 99 % and can be further cleaned by performing additional washing steps (more details can be found in [40]. A TEM photograph of this type of silica is presented in Figure 6. The process conditions (i.e., the impurity content, reaction conversion degree,

pressure of filtration) of the olivine nano-silica production have a strong influence on the final SSA_{BET} of this material. In addition, the specific surface area can also be modified by performing post-treatments such as hydrothermal treatments to this material.

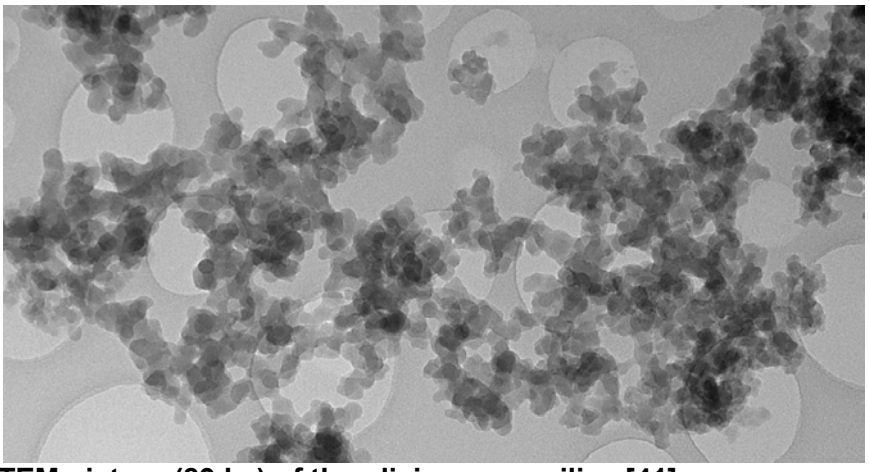


Figure 6. TEM picture (89 kx) of the olivine nano-silica [41].

Thus, modifying the process conditions or performing hydrothermal treatments, nano-silicas with different SSA_{BET} can be synthesized. The process conditions and the hydrothermal treatment influence the properties of nano-silica in different ways:

1) The cleaner the nano-silica is, the higher its specific surface area is, reaching values between 300 and 400 m^2/g for olivine silicas with low content of salts or silica purities above 99%. The sulfate salts are located in the pores of the silica clusters, blocking them and drastically reducing the SSA_{MP}.
2) The higher the filtration pressure is, the higher the surface area will be. This is due to a reduction of the pore volume. However, if the applied pressure is too high, the pores of the material drastically collapse, reducing the SSA_{BET} drastically.
3) The smaller the conversion degree of the dissolution of olivine is, the higher the SSA_{BET} is. Silicas with surface areas above 500 m^2/g were produced at slow kinetics (50 °C) and conversions of 38% (see sample NS-50-S3).
4) The hydrothermal treatment process diminishes the specific surface area of nano-silica by 75%. In addition, this treatment removes the microporous surface area of the samples almost completely.

Summarizing, the SSA_{BET} of olivine nano-silica (OnS) can be tailored to meet the requirements of different possible applications. This tailoring can be done by changing the filtration pressure, controlling the conversion degree and/or performing ripening treatments after the production process has been completed. Thus, the typical SSA_{BET} for a clean nano-silica (~350 m^2/g) can be modified in the range 90 to 500 m^2/g. Furthermore, the high purity and low energy requirements of this type of silica makes this process a very interesting alternative to the current existing production methods.

3. Application of nano-silica in concrete

One of the most referred to and used cementitious nano-materials is amorphous silica with a particle size in the nano-range, even though its application and effect in concrete has not been fully understood yet. It has been reported that nano-SiO_2 addition

increases the compressive strength and reduces the overall permeability of hardened concrete due to its pozzolanic properties, which are resulting in finer hydrated phases (C-S-H gel) and densified microstructure (nano-filler and anti-$Ca(OH)_2$-leaching effects) [42-44]. These effects may enhance the durability of concrete elements and structures. There are different commercial types of nano-SiO_2 additives available on the market, which are produced in different ways such as precipitation, pyrolysis, sol-gel and others [44]. These processes are expensive due to the price of the raw materials and the energy requirements involved. As a result of this a more economical method to produce nano-silica has been developed, based on dissolution of olivine (OnS) in acid [41, 45]. In this method, olivine and sulfuric acid are combined, whereby precipitated amorphous silica with high fineness and purity but agglomerated form is synthesized (nano-sized particles between 6 to 30 nm), and even greener (lower CO_2 foot print) than contemporary micro- and nano-silica [41, 45].

Several procedures and material characterization techniques have been applied to obtain the main physical-chemical properties of different commercial-type nano-silica materials. In this context, Quercia et al. [46] studied the morphology and texture of amorphous micro- and nano-silica manufactured by different routes, such as precipitation from waterglass, olivine dissolution in acids, flame hydrolysis and condensation of silica fume. The results elucidate the implications of the silica characteristic towards the fresh and hardened properties of concrete. It was concluded that the morphology (particle shape) and texture (specific surface area, pore diameter and pore-size distribution) of nano-silica depends on the production route. The production route also determines the nature (chemical composition, density and amount of surface and internal silanol groups) and the ratio of agglomeration of silica nano-particles. In addition, the effects on the slump-flow test (Figure 7) and the mechanical properties of mortars formulated with the nano-silica samples were also analyzed in [46].

Based on this experimental assessment, a potential relationship between the total surface area of the mix (cement, sand and nano-silica) and the slump-flow of mortars with different types of amorphous silica nanoparticles was established. It was observed that the higher the total surface area of the mortar, the smaller the mortar slump-flow (Figure 7).

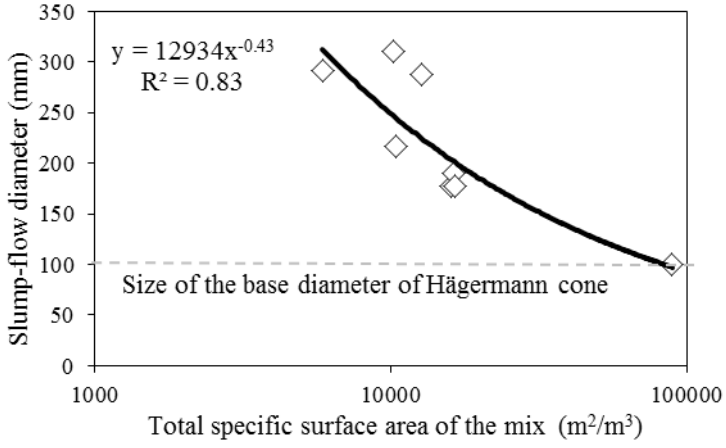


Figure 7. Relationship between the slump-flow diameters of standard mortars after 15 strokes in the flow-table and the total specific surface area of the mix (cement, sand and silica) [46].

It was also found that the final slump-flow can be affected by the state of aggregation of the primary silica particles that leads to the presence of microporosity (with a high water retention capacity) in nano-silica samples. Furthermore, the slump-flow showed an exponential relationship with the micropore volume of the nanoparticles. Even though the nano-silicas studied had different textural properties, the main parameters that influence the slump-flow diameter (workability) and final mechanical properties were the specific surface area, the micropore volume (which defines the water adsorption capacity) and the state of agglomeration. These parameters controlled the filling capacity, pozzolanic activity and rate of hydration of cement. It was suggested that the silica should be dispersed as good as possible to obtain the intended improvement of mortar or concrete properties.

Based on this experimental assessment, a potential relationship between the total surface area of the mix (cement, sand and nano-silica) and the slump-flow of mortars with different types of amorphous silica nanoparticles was established. It was observed that the higher the total surface area of the mortar, the smaller the mortar slump-flow (Figure 7). It was also found that the final slump-flow can be affected by the state of aggregation of the primary silica particles that leads to the presence of microporosity (with a high water retention capacity) in nano-silica samples. Furthermore, the slump-flow showed an exponential relationship with the micropore volume of the nanoparticles. Even though the nano-silicas studied had different textural properties, the main parameters that influence the slump-flow diameter (workability) and final mechanical properties were the specific surface area, the micropore volume (which defines the water adsorption capacity) and the state of agglomeration. These parameters controlled the filling capacity, pozzolanic activity and rate of hydration of cement. It was suggested that the silica should be dispersed as good as possible to obtain the intended improvement of mortar or concrete properties.

The effect of nano-silica characteristics on the water demand of cement paste and mortars were also addressed in [47], where the mini spread-flow test was used for the determination of water demand, water film thickness and the impact on the workability of cement paste and mortars. It was concluded that decreasing the primary particle size of nano-silica and, consequently increasing specific surface area (SSA), increases the mix sensibility to water change (deformation coefficient E_p defined by Hunger [48] and the agglomerates produce higher water demand (β_p) than plain cement pastes. This leads to a linear relationship between the agglomeration ratio (d_{agg}/d_{BET}) and the water demand (Figure 8) and indicates that water has a stronger influence on the workability of the hydrating system containing nano-silica with high surface area. A similar thickness of the water layer of nano-silica particles (24.8 nm), as reported in [48] for micro-sized powders, was also confirmed by Quercia [49]. These values allow an initial estimation of the water demand of a given amorphous silica sample with a known specific surface area.

The effect of additions of olivine nano-silica (OnS) on the fresh and hardened cement paste, standard mortars, normal vibrated concrete (NVC) and self-compacting concrete was also elucidated by Quercia [49]. Different effects were derived in terms of granulometric properties of the mixes and OnS characteristics. Some of them were confirmed by literature, while others were new. OnS addition to cement paste, increases the viscosity, yield point and hydration degree of the system as a result of the increased specific surface area (nucleation and filler effect) of the mix. This holds also for the case in which fixed amounts of superplasticizer were applied. Based on the isothermal calorimetry tests it was demonstrated that OnS acts as an accelerating agent in cement-based systems. OnS affects the rate of hydration and can increase the compressive strength of the concrete and oilwell cement compositions at early age.

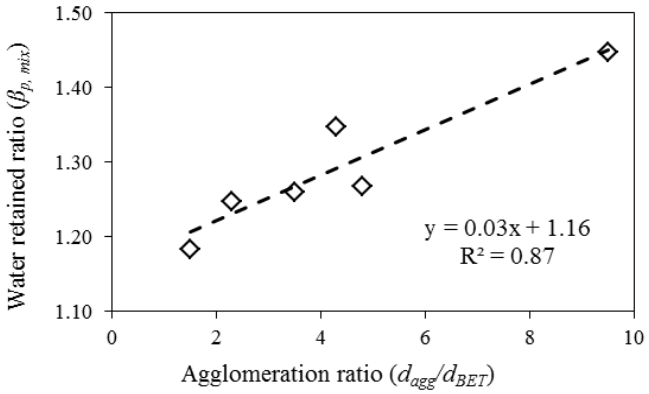


Figure 8. Variation of the water retention ratio (βp, mix) for silica addition of 1.5% bwoc with agglomeration ratio (d_{agg}/d_{BET}) determined in [49].

It was suggested that the early strength improvement and higher degree of hydration are caused by changes in the rate of hydration of the calcium silicates (mainly C_3S) and aluminates phase hydration of the clinker components. This also holds when slag/fly-ash particles were added in the system and generate a higher heat of hydration (Figure 9).

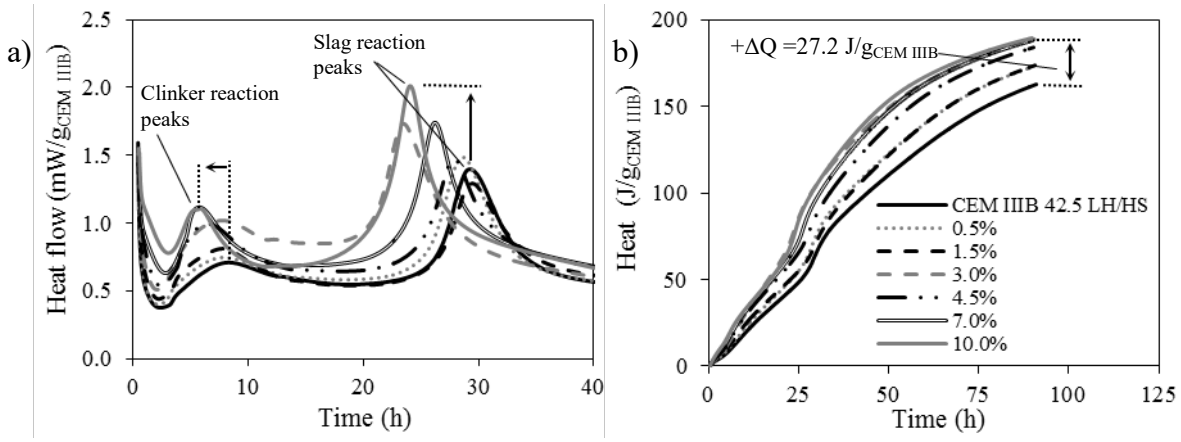


Figure 9. Results of the calorimetric measurements on CEM III/B 42.5 LH/HS pastes with OnS, a) Normalized heat flow, b) Normalized total heat evolution (Q) [49].

Additionally, Quercia [49] demonstrated that the replacement of cement with OnS influenced the amount and type of hydration phases formed and thus, the volume, porosity and finally the durability of the tested mortars. The major changes consider the amount of chemically bound water (C-S-H gel formed) and the consumption of portlandite. Furthermore, the results showed that the properties of mortars containing OnS depended on the concentration and form of addition (powder vs. wet dispersion), which determines the agglomeration state of the nano-silica particles in the cement matrix. It has been also confirmed that the increasing SSA due to the addition of incremental amounts of OnS decreases potentially the final spread-flow of the mortars with the same SP content. Similarly, the compressive and flexural strength was influenced by the method of addition (dried or dispersed). A mortar with higher

compressive strength was obtained with 1.5 vol.% of cement replacement by OnS in powder form. It was concluded that to increase or avoid the reduction of the flexural strength and to increase the replacement level of this type of nano-silica, it should be added as dispersion. This type of nano-silica can be classified as a pozzolanic material with activity index in the range of 100 to 108 [46].

The recent developments [45, 49] in the field of OnS showed significant promise in addressing many of the challenges to produce an environmentally friendly concrete. For example, it was demonstrated that the combined use of OnS and optimized particle packing using the ideas of the mix design tool developed by Hüsken and Brouwers [50] can be used to increase the quality and overall properties of normal vibrated (NVC) and self-compacting concretes (SCC). This allowed the use of lower binder content and finally a lower amount of concrete to be used for the same functionality. Quercia [49] illustrated that the replacement of 5% cement (by volume) with olivine nano-silica in NVC results in higher mechanical properties (strength) with a decrease in the estimated CO_2 footprint of 3%. The high compressive strength of NVC carries loads more efficiently than normal-strength concrete, which also should reduce the total amount of material placed and lower the overall cost of the structure. Additionally, the same authors [51] in other study demonstrated that all durability indicators of SCC (conductivity, chloride migration and diffusion coefficients, freeze-thaw resistance and permeability) were significantly improved by the addition of 3.8% of different types of the nano-silica (Figure 10). Due to longer service life, the use of nano-silica in concrete will reduce repair and maintenance costs to a great extent.

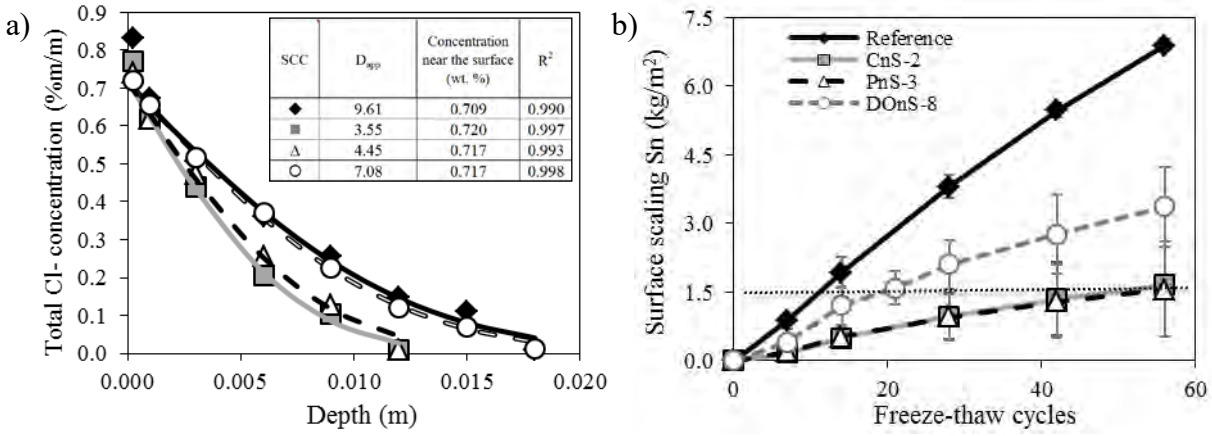


Figure 10. a) Chloride diffusion profiles of the tested SCC mixes (♦ Reference, ■ CnS-2: colloidal nano-silica, Δ PnS-3: pyrogenic nano-silica and ○DOnS-8: olivine nano-silica dispersed), b) cumulative scaling factor (Sn) after 56 freeze–thaw cycles (3% NaCl solution) [49].

Similarly, using the same amount of OnS mentioned before (3.8% bwoc) at laboratory and pilot scale tests, Quercia [49] demonstrated that is possible to decrease the binder content of eco-SCC to a greater extent (13 kg/m^3 less), maintaining similar 28-day compressive strength as conventional SCC. As a consequence, a more green and ecological SCC was produced with a decreased CO_2 foot-print (18% less) owing to the reduced amount of cement (Figure 11). The reduction in cement will help in protecting the environment to a large extent. In addition, the use of nano-silica will reduce the cement consumption for a specific grade of concrete. These results confirmed that addition of nano-silica enhances the use of other supplementary cementitious materials such as fly ash and granulated blast furnace slag. This also opens the incorporation of

other waste materials and recycling products in concrete, which normally reduces the mechanical properties.
Another contribution to the sustainable development of building materials is the application of nano-silica sludge coming from the photovoltaic industry. This is considered to be a waste material and which is an alternative source of nano-silica. The results shown in [52] demonstrate that if the chloride content of this type of nano-silica can be decreased, it can be used as a potential supplementary cementitious material to partly replace cement in concrete, thereby decreasing the CO_2 footprint of concrete and the environmental impact associated with the landfill of waste.
In summary, the newly developed olivine nano-silica can be produced in large quantities and for low price, so the mass application in concrete is within reach. It may replace cement in the mix, which is the most environmentally unfriendly component in concrete. The use of nano-silica makes the produced concrete financially more attractive and reduces the CO_2 footprint of concretes produced thereof. The application of nanotechnology will improve the concrete properties enabling the development of high performance concretes for various constructions. This results in concrete with better performance, lower costs and improved ecological footprint.

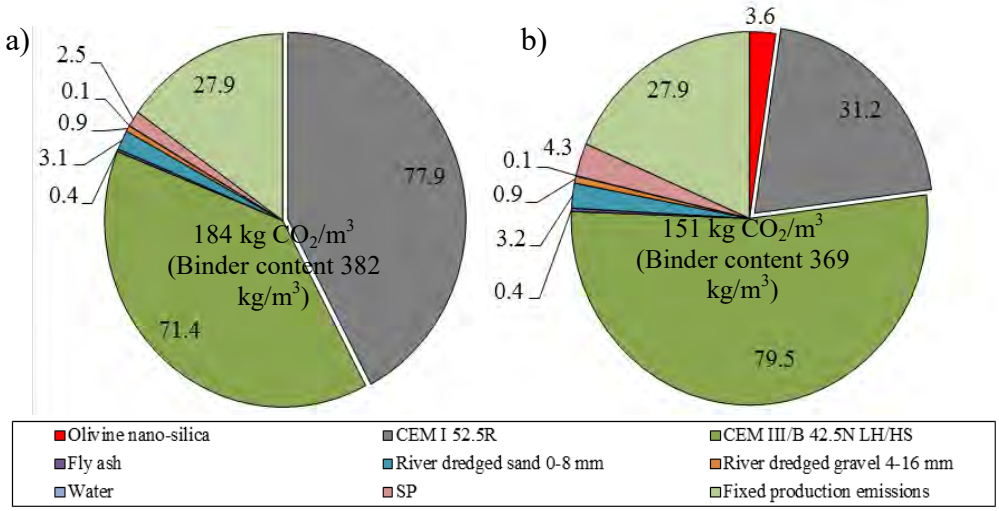


Figure 11. Estimated CO_2 footprint per cubic meter of eco-SCC, a) reference SCC mix and b) optimized eco-SCC (3.8% OnS and 60% less CEM I 52.5R) [49].

Conclusions

The current paper presented examples of effectively rendering building materials ecological and/or functional by applying nanomaterials, particularly nS and nT. The effect is even more pronounced when the nanomaterial as such is produced in a sustainable way as well, as is the case with the presented OnS. And finally, the photocatalytic effectiveness of nT can be enhanced by combining it with nS, research that is in progress.

References

[1] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.

[2] Y. Paz, “Application of TiO2 photocatalysis for air treatment: Patents’ overview,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 3–4, pp. 448–460, Sep. 2010.

[3] G. Hüsken, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers, “Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification,” *Build. Environ.*, vol. 44, no. 12, pp. 2463–2474, Dec. 2009.

[4] M. M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, and H. J. H. Brouwers, “NOx photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 245–254, Apr. 2010.

[5] S. Lorencik, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, “Design and performance evaluation of the functional coating for air purification under indoor conditions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 77–86, Jun. 2015.

[6] Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers, “Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 92, pp. 454–461, 2009.

[7] S. Singh, H. Mahalingam, and P. K. Singh, “Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 462, pp. 178–195, 2013.

[8] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.

[9] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO2 photocatalysis: Design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.

[10] M. Sleiman, J.-M. Chovelon, P. Conchon, and C. Ferronato, “Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, pp. 159–165, 2009.

[11] O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Hequet, C. Raillard, L. Lecoq, and N. Locoge, “Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, pp. 600–608, 2011.

[12] N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, and C. Bygott, “Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 9, pp. 1632–1646, Sep. 2008.

[13] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, and R. Zhao, “Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review,” *Atmospheric Environment*, vol. 43. pp. 2229–2246, 2009.

[14] M. Smits, C. kit Chan, T. Tytgat, B. Craeye, N. Costarramone, S. Lacombe, and S. Lenaerts, “Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 411–418, Apr. 2013.

[15] M. Smits, D. Huygh, B. Craeye, and S. Lenaerts, “Effect of process parameters on the photocatalytic soot degradation on self-cleaning cementitious materials,” *Catal. Today*, vol. 230, pp. 250–255, Jul. 2014.

[16] A. Mirabedini, S. M. Mirabedini, A. A. Babalou, and S. Pazokifard, “Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of TiO2/SiO2

nanocomposite in an aqueous solution and acrylic-based coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 3, pp. 453–460, Nov. 2011.
[17] M. Sökmen, I. Tatlıdil, C. Breen, F. Clegg, C. K. Buruk, T. Sivlim, and S. Akkan, "A new nano-TiO2 immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 187, no. 1–3, pp. 199–205, Mar. 2011.
[18] T. Martinez, A. Bertron, G. Escadeillas, E. Ringot, and V. Simon, "BTEX abatement by photocatalytic TiO2-bearing coatings applied to cement mortars," *Build. Environ.*, vol. 71, pp. 186–192, Jan. 2014.
[19] J. Auvinen and L. Wirtanen, "The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality," *Atmos. Environ.*, vol. 42, pp. 4101–4112, 2008.
[20] M. M. Ballari and H. J. H. Brouwers, "Full scale demonstration of air-purifying pavement," *J. Hazard. Mater.*, vol. 254, pp. 406–414, 2013.
[21] G. Hüsken, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers, "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification," *Build. Environ.*, vol. 44, no. 12, pp. 2463–2474, 2009.
[22] L. Senff, D. M. Tobaldi, S. Lucas, D. Hotza, V. M. Ferreira, and J. a. Labrincha, "Formulation of mortars with nano-SiO2 and nano-TiO2 for degradation of pollutants in buildings," *Compos. Part B Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 40–47, Jan. 2013.
[23] M. Radeka, S. Markov, E. Lončar, O. Rudić, S. Vučetić, and J. Ranogajec, "Photocatalytic effects of TiO2 mesoporous coating immobilized on clay roofing tiles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 127–136, 2014.
[24] C.-S. Lee, J. Kim, J. Y. Son, W. Choi, and H. Kim, "Photocatalytic functional coatings of TiO2 thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 91, no. 3–4, pp. 628–633, Sep. 2009.
[25] X. Zhao, L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang, and Q. Zhang, "Polymer-supported nanocomposites for environmental application : A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 170, pp. 381–394, 2011.
[26] M. Langlet, a Kim, M. Audier, C. Guillard, and J. . Herrmann, "Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol–gel processed titania sols," *Thin Solid Films*, vol. 429, no. 1–2, pp. 13–21, Apr. 2003.
[27] C. Minero, A. Bedini, and M. Minella, "On the Standardization of the Photocatalytic Gas/Solid Tests," *Int. J. Chem. React. Eng.*, pp. 1–16, Jan. 2013.
[28] S. Ifang, M. Gallus, S. Liedtke, R. Kurtenbach, P. Wiesen, and J. Kleffmann, "Standardization methods for testing photo-catalytic air remediation materials: Problems and solution," *Atmos. Environ.*, vol. 91, pp. 154–161, Jul. 2014.
[29] B. Kartheuser, N. Costarramone, T. Pigot, and S. Lacombe, "NORMACAT project: normalized closed chamber tests for evaluation of photocatalytic VOC treatment in indoor air and formaldehyde determination.," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 19, no. 9, pp. 3763–71, Nov. 2012.
[30] Q. L. Yu, M. M. Ballari, and H. J. H. Brouwers, "Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part II: Kinetic study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 58–65, Aug. 2010.
[31] S. Lorencik, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Research into air purifying lightweight concrete," in *5th International conference on Non traditional cement & concrete; Brno, Czech republic, 2014*, 2014, pp. 2–5.
[32] M. Gallus, V. Akylas, F. Barmpas, a. Beeldens, E. Boonen, a. Boréave, M. Cazaunau, H. Chen, V. Daële, J. F. Doussin, Y. Dupart, C. Gaimoz, C. George, B. Grosselin, H. Herrmann, S. Ifang, R. Kurtenbach, M. Maille, a. Mellouki, K. Miet, F. Mothes, N. Moussiopoulos, L. Poulain, R. Rabe, P. Zapf, and J.

Kleffmann, “Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NOx abatement results,” *Build. Environ.*, vol. 84, no. 2, pp. 125–133, 2015.
[33] E. Boonen and A. Beeldens, “Photocatalytic roads: From lab tests to real scale applications,” *Eur. Transp. Res. Rev.*, vol. 5, no. June 2011, pp. 79–89, 2013.
[34] M.J. Pitkethly, Nanomaterials - the driving force, Mater. Today 7 (2004) 20-29.
[35] Cientifica, Half Way to Trillion Dollar Market? A critical Review of the Diffusion of Nanotechnologies, 2007.
[36] Freedonia, World specialty silicas, 2012.
[37] R.C.L. Jonckbloedt, The dissolution of olivine in acid, a cost effective process for the elimination of waste acids. PhD Thesis, Utrecht University, 1997.
[38] R.H. Perry and D.W. Green, Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill, 2008.
[39] R.A. Robie, B.S. Hemingway, and H. Takei, Heat capacities and entropies of Mg2SiO4, Mn2SiO4, and Co2SiO4 between 5 and 380 K, American Mineralogist 67 (1982) 470-482.
[40] A. Lazaro, M.C. Van de Griend, H.J.H. Brouwers, and J.W. Geus, The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica, Microporous Mesoporous Mater. 181 (2013) 254-261.
[41] A. Lazaro, H.J.H. Brouwers, G. Quercia, and J.W. Geus, The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine, Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 112-121.
[42] K. Sobolev, I. Flores, R. Hermosillo, R. Nanomaterials and Nanotechnology for High-performance cement composites, Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, November 7 (2006), Denver, U.S.A., pp. 91-118.
[43] M. Nili, A. Ehsani, K. Shabani (2010). Influence of nano-SiO_2 and micro-silica on concrete performance. Proceedings Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. June 28-30 (2010). Universita Ploitecnica delle Marche, Ancona, Italy, 2010, pp. 1-5.
[44] G. Quercia and H.J.H. Brouwers. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. In Gregor Fisher, Mette Geiker, Ole Hededal, Lisbeth Ottosen, Henrik Stang (Eds.), 8th fib International Ph.D. Symposium in Civil Engineering. Lyngby, June 20-23 (2010), Denmark, pp. 431-436.
[45] A. Lazaro, G. Quercia, H.J.H. Brouwers, J.W. Geus. Synthesis of a green nano-silica material using beneficiated waste dunites and its application in concrete. World Journal of Nano Science and Engineering 3 (3) (2013), pp. 41-51.
[46] G. Quercia, A. Lazaro, J.W. Geus, H.J.H. Brouwers. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. Cement and Concrete Composites 44 (2013), pp. 77-92.
[47] G. Quercia, H.J.H. Brouwers, G. Hüsken. Water demand of amorphous nano silica and their impact on the workability of cement paste. Cement and Concrete Research 42 (2012), pp. 344-357.
[48] M. Hunger. An integral design concept for ecological self-compacting concrete. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands(2010), pp. 1-260.
[49] G. Quercia. Application of nano-silica in concrete. PhD dissertation, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands (2014), NL:1-328.
[50] G. Hüsken and H.J.H. Brouwers. A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study. Cement and Concrete Research 38 (2008), pp. 1246-1259.

[51] G. Quercia, P. Spiesz, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers. SCC modification by the use of amorphous nano-silica. Cement and Concrete Composites 45 (2014), pp. 69-81.
[52] G. Quercia, J.J.G. Van der Putten, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers. Photovoltaic silica-rich waste sludge as cementitious supplementary materials (SCM). Cement and Concrete Research 54 (2013), pp. 161-179.

Authors

Dip.-Ing. S. Lorencik, Dr. G. Quercia, Dr. A. Lazaro, Dr. Q.L. Yu, Prof. dr. ir. H.J.H. Brouwers
Eindhoven University of Technology
Department of the Built Environment
P.O. Box 513

NL ─ 5600 MB Eindhoven

Breitenbücher, R.

Instandsetzung von Fahrbahnen mit Beton

1. Einleitung

Fahrbahnen bilden ein wesentliches Element unserer Infrastruktur ab. Sie sind somit auch volkswirtschaftlich von hoher Bedeutung. Gleichzeitig sind die Investitionen für Fahrbahnen vergleichsweise hoch. Daher kommt der Dauerhaftigkeit von Fahrbahndecken ein hoher Stellenwert zu, um die Leistungsfähigkeit, die Sicherheit, den Fahrkomfort sowie deren wirtschaftlichen Substanzerhalt über die gesamte Nutzungsdauer sicherzustellen. Gleichzeitig müssen Fahrbahndecken u.a. lärmmindernde und griffige Oberflächen aufweisen.
Aufgrund des weitreichenden Streckennetzes und angesichts der zunehmenden Verkehrsbelastung gewinnen der Unterhalt und damit auch die Instandsetzung von Verkehrsflächen immer mehr an Bedeutung. Bei solchen Maßnahmen kommt, unabhängig von deren Umfang, einer möglichst kurzen Sperrzeit höchste Priorität zu, sodass die Beeinträchtigung für den Verkehr minimiert werden kann. Einschränkungen in der Fahrbahnanzahl und -breite, Sperrungen und damit verbundene Umleitungen gehen meist mit Staus und Überbeanspruchungen der Umleitungsstrecken einher.
Die unumgänglichen Beeinträchtigungen während einer Unterhalts- oder Instandsetzungsmaßnahme hängen insbesondere auch vom Umfang der jeweils erforderlichen Maßnahme ab. Nach ZTV BEB-StB 02 werden diese im Rahmen der baulichen Erhaltung wie folgt differenziert:

- Instandhaltung: Dabei werden bauliche Maßnahmen in kleinerem Umfang zur Substanzerhaltung unverzüglich nach dem Auftreten eines lokal begrenzten Schadens, oft von Hand, vorgenommen; Beispiele: lokale Nachbesserung der Fugenabdichtung, Ausbessern von Kantenschäden und Eckabbrüchen;
- Instandsetzung: Hier erstrecken sich die baulichen Maßnahmen zur Substanzerhaltung oder zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften bereits über zusammenhängende Flächen (i.d.R. über die gesamte Plattenbreite), z.B. Austausch der Fugenabdichtung, Ersatz von ganzen Platten oder größeren Plattenteilen;
- Erneuerung: Bauliche Maßnahmen zur vollständigen Wiederherstellung des Gebrauchs- und Substanzwerts der Verkehrsfläche bzw. größeren Teilen davon, z.B. Erneuerung der Betondecke im Hoch- oder Tiefeinbau

Um für Verkehrsflächen, die in Betonbauweise ausgebessert werden, eine möglichst kurze Sperrzeit zu erzielen, ist eine relativ hohe Frühfestigkeit von Reparaturbetonen unabdingbar. In den aktuellen Regelwerken wird daher gefordert, dass bei Ersatz von Platten und Plattenteilen ein frühhochfester Reparaturbeton zu verwenden ist, der bereits nach 8 Stunden eine Mindestdruckfestigkeit von 20 N/mm² aufweist. Für kleinere Instandsetzungsmaßnahmen, d.h. die Erneuerung von Teilflächen mit nur geringen Abmessungen, werden meist vorkonfektionierte Trockenbetone mit speziellen Bindemittelkombinationen eingesetzt, deren Festigkeitsentwicklung bereits deutlich vor einer Stunde einsetzt. Für die Instandsetzung größerer Flächen (z.B. Einzelplattenauswechslung) werden i.d.R. frühhochfeste Fließbetone verwendet.

2. Lokale Instandsetzung von Betonfahrbahndecken

Zur Aufrechterhaltung der Leistungsfähigkeit, der Verkehrssicherheit sowie des Fahrkomforts und dem Erhalt der wirtschaftlichen Substanz sind kleinere Schäden an Betonfahrbahndecken möglichst umgehend zu reparieren [1]. Dabei soll der Aufwand so gering wie möglich gehalten werden, in erster Linie, um die Beeinträchtigungen der Nutzung minimal zu halten. Sind größere Maßnahmen unumgänglich, sind diese längerfristig einzuplanen.

2.2. Ausbesserung von Teilflächen mit Reparaturbeton

Oftmals sind nur Teilflächen von wenigen m² schadhaft. Diese werden dann kurzfristig über die gesamte Plattendicke ausgebaut und mit Reparaturbeton wieder ergänzt (Abb. 1). Dabei sind die seitlichen Anschlüsse zu verdübeln, um auch weiterhin die Querkraftübertragung sicherzustellen. Die Textur der neuen Platten sollte der der vorhandenen entsprechen (ZTV BEB-Stb 02; M BEB 2009).

Abb.1: Ausbesserung einer Teilfläche mit Reparaturbeton

Oftmals anzutreffende lokale Ausbesserungen mit Asphalt (Abb. 2) dürfen nur temporär vorgenommen werden. Da Asphalt insbesondere bei hohen Temperaturen eine viel geringere Steifigkeit aufweist als der umgebende Beton, kann dies zu Stabilitätsproblemen führen. Daher sind solche Asphaltplomben vor dem nächsten Sommer grundsätzlich durch Beton zu ersetzen.

Abb.2: Asphaltplombe nur temporär belassen!

Reparaturbetone müssen nach ZTV BEB-StB 02 mindestens 30 Minuten verarbeitbar sein, einer Festigkeitsklasse C60/75 entsprechen und nach 8 Stunden bereits eine Druckfestigkeit von min. 20 N/mm² aufweisen. Zum Zeitpunkt der Verkehrsfreigabe muss die Druckfestigkeit laut ZTV BEB-StB 02 min. 18 N/mm² betragen [2]. Da der Reparaturbeton unmittelbar nach Verkehrsfreigabe den verkehrs- und witterungsbedingten Einwirkungen ausgesetzt ist, muss dieser neben den Anforderungen an die Mindestdruckfestigkeit, Frühfestigkeit, Verarbeitbarkeitszeit und

weiterer Einbaueigenschaften insbesondere auch die Anforderungen an die Dauerhaftigkeit, allem voran an den Frost-Tausalz-Widerstand, erfüllen.
Durch den Einsatz von meist vorfraktionierten Schnellbetonen, die direkt auf der Baustelle nur mehr durch entsprechende Wasserzugabe hergestellt werden, können solche Teilflächen oder in Sonderfällen auch ganze Platten innerhalb von 6 - 8 Stunden ausgetauscht werden und somit der Verkehr bereits nach nur wenigen Stunden wieder freigegeben werden. Auch diese Schnellbetone müssen die Anforderungen nach TL-Beton StB 07 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**erfüllen. Allerdings dürfen sie nach M BEB 2009 aufgrund ihrer hohen Festigkeiten und der in der Regel niedrigen w/z-Werte (< 0,40) ohne Luftporenbildner hergestellt werden, wenn in der Grundprüfung ein ausreichender Frost- bzw. Frost-Tausalzwiderstand nachgewiesen wurde.
In der Praxis wurden in den letzten Jahren Schnellbetone auch als Transportbeton eingesetzt. Hierbei wird ein Feinstbindemittel in Verbindung mit höherfesten Zementen eingesetzt. Aufgrund der erhöhten Reaktionsfläche entwickeln solche Zemente ihre Festigkeit sehr schnell, in Praxisversuchen erreichten diese nach rd. 5 - 6 Stunden bereits Druckfestigkeiten von 25 N/mm² [3]. Alternativ hierzu werden gelegentlich auch Betone mit Erhärtungsbeschleunigern eingesetzt.
Bei Austausch von einzelnen oder mehreren Platten werden oftmals auch frühhochfeste Fließbetone eingesetzt. In der Regel enthalten diese etwa 350 – 380 kg/m³ Portlandzement (CEM I) und weisen einen w/z-Wert < 0,40 auf. Unter Zugabe von Fließmitteln und Luftporenbildnern wird ein Beton meist in der Konsistenzklasse F5 hergestellt [4]. Im Gegensatz zu herkömmlichem Straßenbeton ermöglichen frühhochfeste Fließbetone eine Verkehrsfreigabe bereits innerhalb von rd. 24 Stunden [5].

2.2. Kantenausbesserungen

Sehr anfällig gegenüber den intensiven Beanspruchungen durch den überrollenden Verkehr sind insbesondere die Kanten und Ecken der einzelnen Fahrbahnplatten. Daher kommt es gerade dort häufig zu Ausbrüchen. Diese werden in der Regel mit speziell hierfür entwickelten Kunstharzmörteln ausgebessert (Abb. 3). Kunstharzmörtel sind aufgrund der raschen chemischen Reaktion sehr schnell und hoch belastbar. Allerdings muss für solche Arbeiten die Temperatur der Betonfahrbahndecke mindestens 8 °C betragen, ebenso können sie auch nur bei trockener Witterung verarbeitet werden.

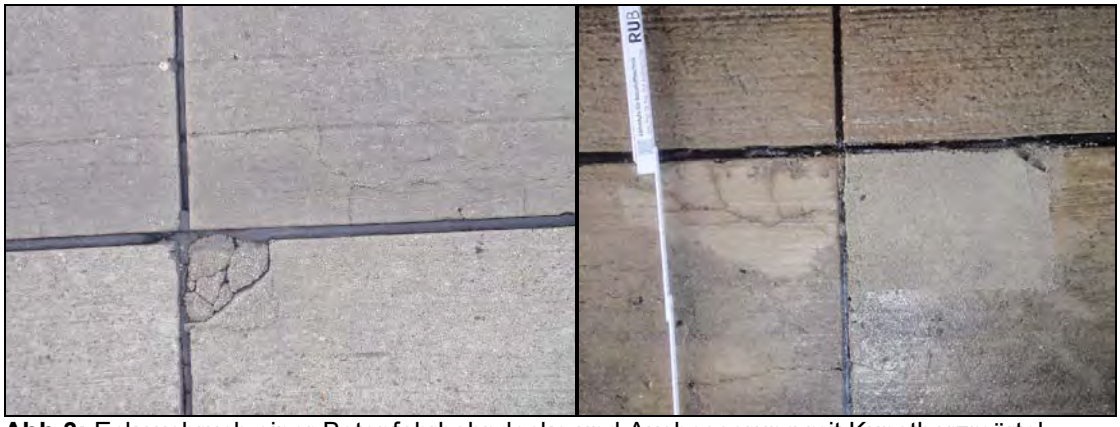


Abb.3: Eckausbruch einer Betonfahrbahndecke und Ausbesserung mit Kunstharzmörtel

Für Kunstharzmörtel werden 2-Komponenten-Harze, z.B. auf Basis von Epoxidharz oder Methacrylatharz, eingesetzt. Diesen wird feine Gesteinskörnung, je nach Anwendungsfall auch grobe Gesteinskörnung zugemischt. Meist weisen die 2-Kompontenen-Kunstharzmörtel eine Verarbeitungszeit von nur wenigen Minuten auf, sie müssen daher nach der Herstellung zügig eingebaut werden. Die Härtezeit beträgt in der Regel 1 - 2 Stunden. Je nach System können Kunstharzmörtel schon nach 3 Stunden belastet werden.

3. Großflächige Erneuerung von Betonfahrbahndecken
3.1. Bisherige Bauweisen

Wenn Fahrbahndecken in größerem Ausmaß erneuert werden müssen, erfolgt dies bislang entweder im Hocheinbau oder im Tiefeinbau. Bei der Erneuerung im Hocheinbau bleibt die vorhandene Fahrbahn erhalten. Die neue Decke wird in Beton oder in Asphalt auf die alte Fahrbahn aufgebracht. Dies ist nur möglich, wenn die Gradiente (Höhenlage) der Fahrbahn dies erlaubt. Bei der Erneuerung im Tiefeinbau hingegen wird die gesamte vorhandene Befestigung vollständig aufgenommen, sodass anschließend sich alle Betonbauweisen nach RStO anwenden lassen. Dabei können bei der Erneuerung die vorhandene Gradiente und die Gradientenzwangspunkte (z.B. Brückenbauwerke) eingehalten werden.
Es ist offensichtlich, dass beide Bauweisen sowohl zeitlich als auch wirtschaftlich vergleichsweise aufwändig sind. In Fällen, in denen die Fahrbahndecke durchgehend geschädigt ist, wird man um diese Methode nicht umhinkommen. In manchen Fällen ist aber auch nur die Fahrbahnoberfläche bzw. der Randbereich geschädigt. Hier wäre eine komplette Erneuerung nicht zwingend erforderlich, es würde ausreichen, nur die oberflächennahe Schicht zu ersetzen.
Bei Asphaltdecken wird eine solche dünnschichtige Instandsetzung mit dem vorwiegend im Ausland bekannten „Whitetopping“, in Deutschland auch unter der Bezeichnung DBA für „Dünne Betonschicht auf Asphalt“ bekannt, angewendet [5],[6],[7],[8],[9],[10]. Dabei wird eine dünne Betonschicht, in der Regel handelt es sich dabei um fasermodifizierte, schwindarme Betone bzw. Hochleistungsbetone, auf eine vorhandene, abgängige Asphaltfahrbahndecke aufgebracht. Die Einbaudicken des Betons liegen beim herkömmlichen Whitetopping bei 200 bis 260 mm (Abb. 3). Für dünne (thin) Whitetopping-Decken liegen sie bei 100 bis 200 mm bzw. für ultra-dünnes (ultra-thin) Whitetopping bei 50 bis 100 mm [9].

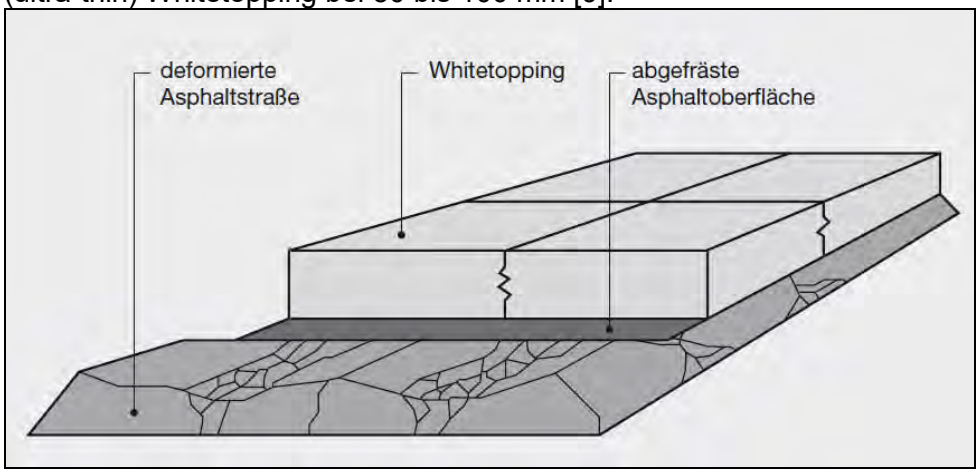


Abb.3: Dünne Betonschicht auf Asphalt, Konstruktionsprinzip [11]

Asphaltdecken weisen infolge hoher Verkehrsbelastungen und Temperaturbeanspruchungen oftmals Schäden in Form von Spurrinnen, Verdrückungen und Aufquetschungen [11] auf. Bei Anwendung der Whitetopping-Bauweise schützt der dünnschichtig aufgetragene Beton den Asphalt zum einen vor extremen Temperaturen im Sommer und Winter. Darüber hinaus wirkt diese als lastverteilende Schicht, wodurch Schubverformungen der Asphaltschicht vermieden werden können. Umgekehrt ergibt der Asphalt eine erosionsbeständige Tragschicht und elastische Unterlage für die Betonschicht [7].

3.2. Instandsetzung von Betonfahrbahndecken mit dünnschichtigem Neubeton

Bei Betonfahrbahndecken stellt die Instandsetzung mit dünnschichtigem Neubeton hingegen ein weitgehend neues Feld dar. Bei dieser Instandsetzungsmaßnahme wird die schadhafte Betondecke abgetragen, die vorhandene gefräste Beton-Unterlage dient als Tragschicht. Als Pilotprojekte sind hier Maßnahmen in Österreich auf der A14 Rheintal Autobahn aufgrund von Griffigkeitsproblemen sowie auf der A1 zwischen Salzburg Mitte und Salzburg West aufgrund von Kantenabplatzungen unter Anwendung der NÖBI-Bauweise (Abb. 4) [12] zu nennen. Dabei wurde die bestehende Fahrbahndecke u.a. abgefräst und die Oberflächeneigenschaften durch Aufbringen eines Neubetons (Oberbetons) - ohne Verwendung von Haftbrücken- wiederhergestellt. Seit Fertigstellung dieser Instandsetzungsarbeiten im Jahr 2009 bzw. 2010 konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Schäden festgestellt werden [12].

Abb.4: Anwendung der NÖBI-Bauweise als Sanierungsmethode

Voraussetzung für eine dauerhafte Instandsetzung mit solch dünnen Betonschichten auf alten Fahrbahnen ist neben einem ausreichend tragfähigen Untergrund insbesondere ein dauerhafter Verbund zwischen den beiden Schichten. Dieser unterliegt in vollem Umfang den zyklischen Beanspruchungen aus dem überrollenden Verkehr und im Winter den Frost-Tauzyklen. Der Verbund wird dabei insbesondere durch die mechanischen und rheologischen Eigenschaften der Betone sowie die Oberflächenstruktur und Rauhtiefe in der Anschlussfläche (Verbundfuge) bestimmt.

4. Untersuchungen an Verbundsystemen mit dünnschichtigem Neubeton

4.1. Allgemeines

Den maßgebenden Fragen, wie ein dauerhafter Verbund zwischen einer dünnen Neubetonschicht auf einem dickeren Altbeton sichergestellt werden kann und welche Parameter sich darauf besonders auswirken wurden am Lehrstuhl für Baustofftechnik

der Ruhr-Universität Bochum in einschlägigen Untersuchungen an Verbundsystemen mit dünnschichtigem Neubeton auf bestehendem Beton (Altbeton) unter Berücksichtigung von typischen Belastungen in Betonfahrbahndecken nachgegangen.

4.2. Versuchsdurchführung

4.2.1. Herstellung von Großbalken

Um das Verhalten so instandgesetzter Betonfahrbahndecken bewerten zu können, müssen auch die in situ vorliegenden Randbedingungen und Beanspruchungen realitätsnah nachgestellt werden.
Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden Großbalken mit den Abmessungen 180 cm x 50 cm x 27 cm hergestellt. Diese wurden von Anfang an in einen „Altbetonteil“ (d = 20 cm) unterteilt, bei dem Anschlussfläche (Verbundebene) im Alter von mindestens 28 Tagen durch Höchstdruckwasserstrahlen mit rd. 2000 bar auf gleiche Rauhtiefe aufgeraut wurde. Nach rd. 10 Monaten wurde der „Neubetonteil“ (d=7 cm) aufbetoniert. Der Altbeton war als typischer Straßenbeton mit Größtkorn 22 mm konzipiert, der Neubeton entsprach einem klassischen Waschbeton mit 8 mm Größtkorn.
Variiert wurden dabei die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter: mit/ohne Haftbrücke, Untergrund trocken/mattfeucht; Neubeton mit/ohne Schwindreduzierer, Konsistenz Neubeton C1/F4.

Tab.1:
Übersicht

Großbalken		Feuchtezustand der Fugenfläche		Neubeton			
				Mischung		Konsistenz	
		trocken	mattfeucht	M1	M2	C1/C2	F4
ohne Haftbrücke	VB-1		X	X			X
	VB-2	X		X			X
	VB-3		X		X		X
	VB-4		X		X	X	
	VB-6	X			X		X
mit Haftbrücke	H-1		X	X		X	
	H-2		X		X	X	
	H-3	X			X	X	
	H-5		X		X	X	

4.2.2. Beanspruchung der Großbalken und Untersuchungen an Teilproben

Verkehrsflächen werden im Wesentlichen zyklisch beansprucht. Dazu tragen zum Einen niederfrequente Temperaturwechsel bei, zum andern sind die hochfrequenten Verkehrslastzyklen bedeutsam. Daneben sind Betonfahrbahndecken im Winter auch massiven Frost-Tausalz-Beanspruchungen ausgesetzt. All diese Einwirkungen wirken sich auch mehr oder weniger direkt auf die Dauerhaftigkeit des Verbunds zwischen den beiden Schichten aus. Daher wurde insbesondere auch diesen Fragen nachgegangen.
Hierzu wurden die „instandgesetzten“ Verbundbalken im Alter des Neubetons von ≥ 56 d zunächst zyklischen Biegebeanspruchungen ausgesetzt. Das Verhältnis von Oberspannung zu Biegezugfestigkeit σ_O/f_{ct} wurde dabei realitätsnah auf 40 % festgelegt. Die Oberspannung (Zug) σ_O betrug (bei einer Biegezugfestigkeit f_{ct} von

4,5 N/mm²) 1,8 N/mm², die Unterspannung σ_U lag bei 0,8 N/mm². Die Belastung wurde bis zu 1.000.000 Lastzyklen sinusförmig mit einer Frequenz von 5 Hz aufgebracht. Um innerhalb kurzer Zeit diese zeitaufwändigen Untersuchungen vornehmen zu können, wurden zeitgleich jeweils 6 Balken in dem an der Ruhr-Universität Bochum entwickelten Parallelprüfstand diesen zyklischen Biegebeanspruchungen unterzogen (Abb. 5).
Im Anschluss an die Biegeschwellbelastung wurden aus den Großbalken Bohrkerne mit einem Durchmesser d = 100 mm und d = 150 mm aus dem unbelasteten Randbereich („Referenz“) und dem maximal belasteten Bereich („Biegeschwellbelastung“) entnommen. Ein Teil der Bohrkerne „Biegeschwell-belastung“ wurde anschließend zusätzlich einer Frost-Tausalz-Belastung ausgesetzt. Diese Prüfung erfolgte in Anlehnung an den CDF-Test (DIN CEN/TS 12390-9:2006), wobei die Bohrkerne liegend in die Prüfbehälter eingelagert wurden, sodass insbesondere eine kapillare Aufnahme der Tausalzlösung in die Verbundfuge ermöglicht wurde.

Abb.5: Versuchsstand für Biegeschwellbelastung

Kernpunkt der Untersuchungen waren die Haftzug- und Haftscherfestigkeiten in der Verbundfuge zwischen Alt- und Neubeton nach diesen Vorbeanspruchungen. Die Haftzugfestigkeit wurde an Bohrkernen mit (d= 100 mm h= 200 mm) nach DIN EN 14488-4:2008 bestimmt.
Die Haftscherfestigkeit zwischen Alt- und Neubeton wurde zylindrischen Proben (d=150 mm, h= 200 mm) im direkten Scherversuch in Anlehnung an den Scherversuch bei Asphaltbohrkernen nach TP Asphalt-StB Teil 80 ermittelt (Abb. 6).

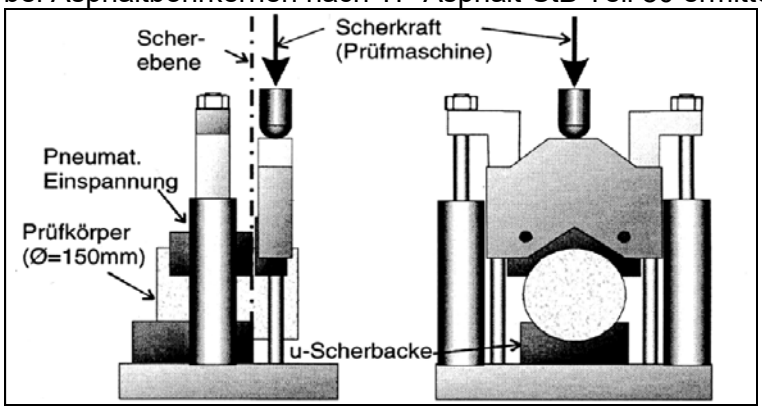


Abb.6: Aufbau des Scherversuchs nach TP Asphalt-StB Teil 80

4.3. Ergebnisse

4.3.1 Einfluss der Untergrundfeuchte

In Abbildung 7 sind die mittleren Haftzug- und Haftscherfestigkeiten (Mittelwerte aus jeweils 3 bis 5 Bohrkernen) für die Großbalken VB-1 mit und VB-2 dargestellt. Während beim Balken VB1 der Neubeton auf einen mattfeuchten Altbeton aufgebracht wurde, erfolgte beim Balken VB 2 die Betonage direkt gegen den trockenen Altbeton. In beiden Fällen wurde der Neubeton in sehr weicher Konsistenz (F4) ohne eine Haftbrücke eingebaut. An dieser Stelle variierte lediglich die Untergrundfeuchte der Anschlussfläche (Altbeton), die für Großbalken VB-1 mattfeucht und für Großbalken VB-2 trocken eingestellt wurde.

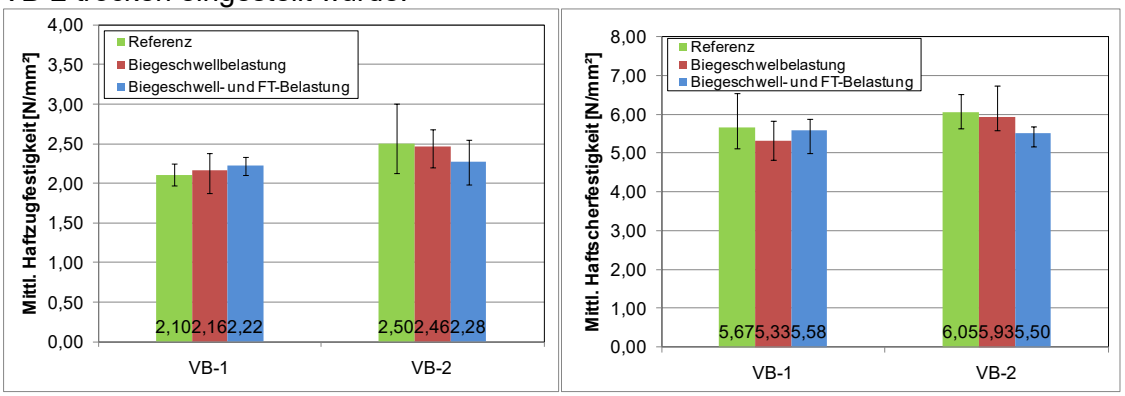


Abb.7: Mittlere Haftzugfestigkeiten (links) und mittlere Haftscherfestigkeit (rechts) von VB-1 und VB-2 (ohne Haftbrücke, Neubeton ohne SRA, Konsistenz F4), VB -1: mattfeuchter Untergrund und VB-2: trockener Untergrund

Es zeigte sich eindeutig, dass sowohl die Haftzugfestigkeit als auch die Haftscherfestigkeit in der Verbundfuge durch den Feuchtezustand des Altbetons beim Aufbringen des Neubetons nicht beeinträchtigt wurde. Bei dem Balken VB 2 mit trockenem Untergrund war die Haftzugfestigkeit sogar um bis zu rd. 19 % höher als beim Balken VB1. Diese Aussagen sind jedoch im Zusammenhang mit dem vorliegenden Altbeton zu sehen: Offensichtlich kann man bei Straßenbetonen davon ausgehen, dass deren Gefüge so dicht ist, dass sie einem darauf aufgebrachten Neubeton in sehr weicher Konsistenz nur wenig Wasser entziehen und damit der Verbund nicht beeinträchtigt wird. Des Weiteren zeigte sich, dass der Verbund auch durch die nachgestellte Verkehrsbelastung und die Frost-Tausalzbeanspruchung nicht reduziert wurde. Auch dieses ist unter dem Aspekt zu sehen, dass von Haus aus mit Haftzugfestigkeiten von 2,0 bis 2,5 N/mm² ein sehr guter Verbund vorlag.

4.3.2 Einfluss von schwindreduzierenden Zusatzmitteln im Neubeton

Da dünne Betonschichten auf einem steifen Untergrund u.a. auch hohen Schwindspannungen ausgesetzt sind, wurden einige Neubetone mit schwindreduzierenden Zusatzmitteln (SRA = Shrinkage Reducing Agent) hergestellt. In Abbildung 8 sind die mittleren Haftzug- und. Haftscherfestigkeiten für die Großbalken VB-2 (ohne SRA) und VB-6 (mit SRA) dargestellt. Bei beiden Balken wurde der Neubeton ohne Haftbrücke in sehr weicher Konsistenz (F4) auf den trockenen Altbeton aufgebracht.

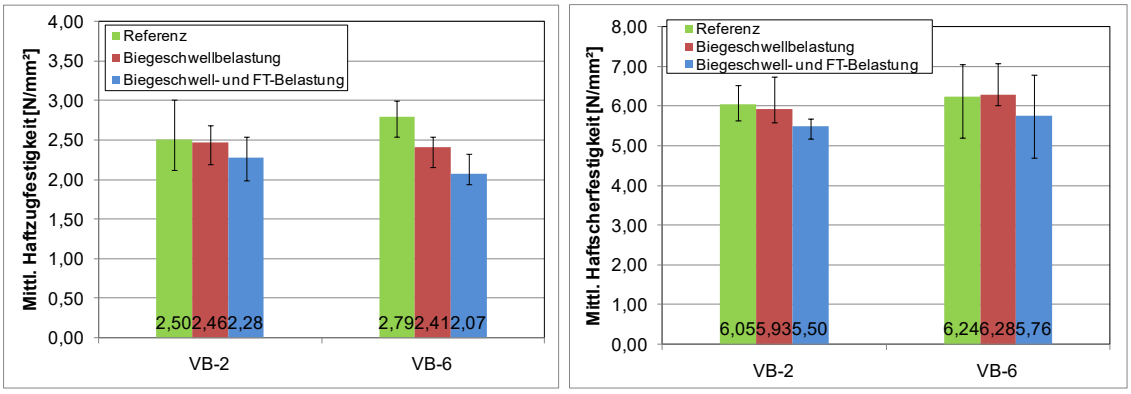


Abb.8: Mittlere Haftzugfestigkeiten (links) und mittlere Haftscherfestigkeiten (rechts) der Balken VB-2 und VB-6 (trockener Untergrund, ohne Haftbrücke, Konsistenz F4), VB-2: Neubeton ohne SRA und VB-6: Neubeton mit SRA

Während sich die Haftzugfestigkeiten und die Haftscherfestigkeiten zwischen den beiden Neubetonen (mit/ohne SRA) bei den unbelasteten Referenzproben und auch bei den zyklisch vorbeanspruchten Proben praktisch kaum unterschieden, war die Haftzugfestigkeit bei dem SRA-haltigen Neubeton nach den zusätzlichen Frost-Tausalzbeanspruchungen um rd. 15 % niedriger als bei dem SRA-freien Neubeton. Hingegen zeigten die Haftscherfestigkeiten beim selben Vergleich keine Verminderung. Der Unterschied in der Haftzugfestigkeit kann möglicherweise auf ein durch SRA verändertes Luftporensystem im Neubeton zurückgeführt werden. In solchen Betonen wurde bereits mehrfach Inkompatibilitäten mit Luftporenbildnern festgestellt, was meist in einem hohen Anteil an groben Poren resultiert. Bei einer intensiven Frost-Tausalzbeanspruchung, wie dies im CDF-Test bei den vorliegenden Proben der Fall war, ist das Luftporensystem dann nicht mehr ausreichend, um Beeinträchtigungen zu vermeiden. Dieser Effekt wirkt sich im Gefüge des Neubetons stärker aus als in der Verbundzone, in der das intakte Luftporensystem des Altbetons die Frost-Tausalzbeanspruchungen abfedert. Daher trat in diesem Fall das Versagen auch stets innerhalb des Neubetons auf.
Dieser Effekt war bei einer zweiten vergleichbaren Versuchsreihe (mit/ohne SRA im Neubeton) noch deutlicher erkennbar, bei der im Gegensatz zu den obigen Versuchen der Neubeton mit steifer Konsistenz (C1/C2) mit einer Haftbrücke auf einen mattfeuchten Altbeton aufgebracht wurde (Abb. 9).

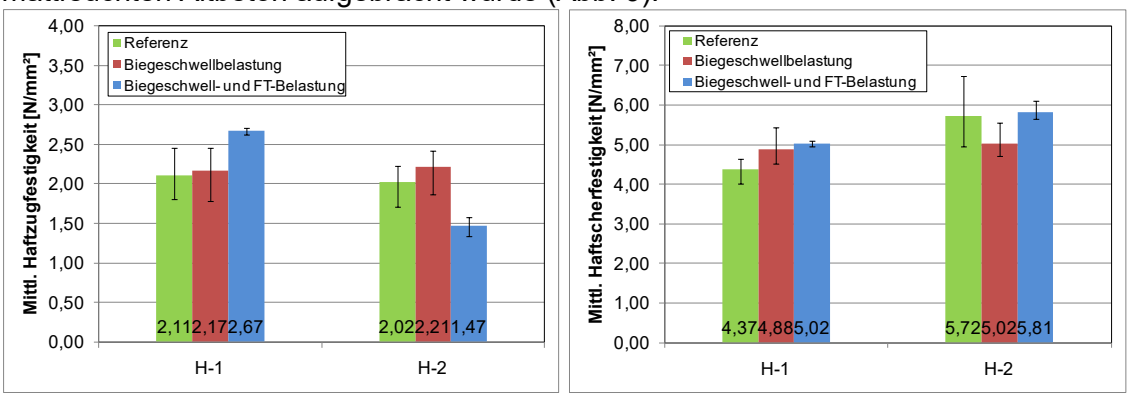


Abb.9: Mittlere Haftzugfestigkeiten (links) und mittlere Haftscherfestigkeiten (rechts) der Balken H-1 und H-2 (mattfeuchter Untergrund, mit Haftbrücke, Konsistenz C1/C2), H-1: Neubeton ohne SRA und H-2: Neubeton mit SRA

4.3.3 Einfluss einer Haftbrücke und deren Liegezeit

Beim Aufbringen einer neuen Betonschicht auf eine Altbetonfläche stellt sich auch immer wieder die Frage nach der Notwendigkeit einer Haftbrücke. In einer weiteren Versuchsserie wurde ein steifer Neubeton (mit SRA) in steifer Konsistenz (C1/C2) mit und ohne kunststoffmodifizierter, zementgebundener Haftbrücke auf eine mattfeuchte Altbetonfläche aufbetoniert. Hierbei konnten weder in den Haftzugfestigkeiten noch in den Haftscherfestigkeiten signifikante Unterschiede zwischen den beiden Applikationsarten (mit/ohne Haftbrücke) festgestellt werden (Abb. 10), und zwar bei allen Beanspruchungsszenarien. Hingegen zeigte sich auch hier die oben bereits beschriebene Einbuße bei der Haftzugfestigkeit nach der zusätzlichen Frost-Tausalzbeanspruchung, was wiederum mit dem schwindreduzierenden Zusatzmittel in Verbindung gebracht werden kann. Es sei allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Frost-Tausalzwiderstand nicht grundsätzlich durch SRA vermindert wird. Hierzu laufen derzeit weitere spezielle Untersuchungen am Lehrstuhl für Baustofftechnik der Ruhr-Universität Bochum.

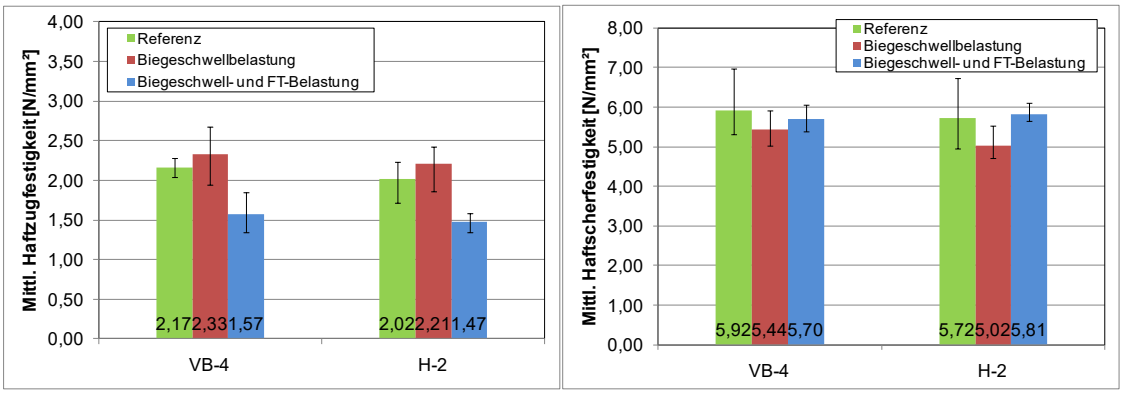


Abb.10: Mittlere Haftzugfestigkeiten (links) und mittlere Haftscherfestigkeiten (rechts) von VB-4 und H-2 (mattfeuchter Untergrund, Neubeton mit SRA, Konsistenz C1/C2), VB-4: ohne Haftbrücke und H-2: mit Haftbrücke

Wenn Neubeton über eine Haftbrücke an einen Altbeton anbetoniert wird, ist die „frisch-in-frisch"-Applikation unabdingbar. Daher wurden in den vorliegenden Versuchsreihen auch unterschiedliche Liegezeiten der hier verwendeten kunststoffmodifizierten zementgebundenen Haftbrücke (0,5 Stunden und 2 Stunden) untersucht (Abb. 11).

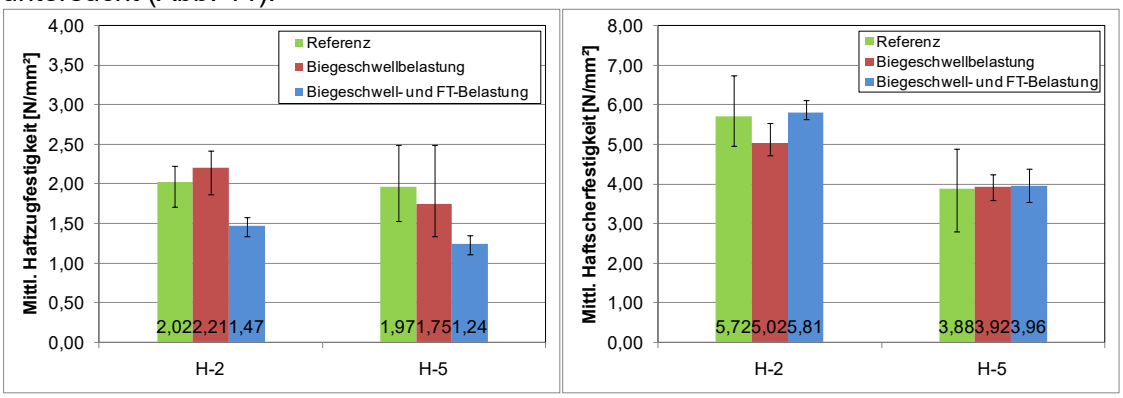


Abb.11: Mittlere Haftzugfestigkeiten (links) und mittlere Haftscherfestigkeiten (rechts) von H-2 und H-5 (mattfeuchter Untergrund, mit Haftbrücke, Neubeton mit SRA, Konsistenz C1/C2), H-2: Liegezeit der Haftbrücke ca. 0,5 h und H-5: Liegezeit der Haftbrücke ca. 2 h

Lag die Haftbrücke 2 Stunden lang vor dem Anbetonieren offen, zeigten sich insbesondere bei den Haftscherfestigkeiten gegenüber einer Liegezeit von nur 0,5 Stunden Einbußen um bis zu 30%. Aber auch die Haftzugfestigkeiten wurden durch die längere Liegezeit beeinträchtigt, wenngleich in geringerem Maß als die Haftscherfestigkeiten. Dazu trägt bei, dass sich eine bereits angesteifte Haftbrücke in der Verbundfläche (= Versagensfläche) beim Abscheren direkt auswirkt, während bei der Haftzugprüfung der Bruch auch an einer anderen Stelle im Neu- oder Altbeton einstellen kann. Des Weiteren wird in Abbildung 11 nochmals die Auswirkung des SRA auf die Haftzugfestigkeit nach einer Frost-Tausalzbeanspruchung deutlich.

5. Zusammenfassung

Der baulichen Erhaltung von Verkehrsflächen als wesentliches Element der Infrastruktur kommt in Zukunft noch mehr Bedeutung zu als gegenwärtig. Dazu sind zum einen kleinere Instandhaltungs- und Instandsetzungsmaßnahmen unter mehr oder weniger laufendem Betrieb vorzunehmen. Um dabei die Verkehrsbeeinträchtigungen in Grenzen zu halten, müssen die Instandsetzungsbetone /-mörtel innerhalb weniger Stunden soweit erhärtet sein, dass die Flächen nach kurzer Zeit für den Verkehr wieder freigegeben werden können. Hierzu werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt.
Bei einer Erneuerung der Fahrbahn über größere Bereiche werden bei Betonfahrbahnen bislang entweder die gesamte Konstruktion mit einer neuen Decke komplett überbaut (Hocheinbau) oder die gesamte Fahrbahn ausgebaut und komplett erneuert (Tiefeinbau). In bestimmten Fällen, wenn nur die Fahrbahnoberfläche bzw. der oberflächennahe Randbereich geschädigt sind, würde es ausreichen, nur die oberflächennahe Schicht abzufräsen und durch eine dünne Betonschicht zu ersetzen. In diesem Fall ist die Dauerhaftigkeit des Verbunds in der Fuge zwischen Alt-und Neubeton als kritisches Element zu sehen.
In einschlägigen Untersuchungen hierzu zeigte sich, dass

- bei Altbetonflächen aus typischem Straßenbeton mit hoher Druckfestigkeit (rd. 50 N/mm² und höher) ist ein Vornässen des Altbetons, wie es üblicherweise vorzunehmen ist, entbehrlich. Aufgrund des sehr dichten Gefüges entzieht der Altbeton dem Neubeton nur minimal Wasser;
- eine Haftbrücke nicht erforderlich ist, wenn der Neubeton in sehr weicher Konsistenz (F4/F5) auf den Altbeton eingebaut wird;
- bei steiferer Konsistenz des Neubetons (C1/C2) eine Haftbrücke den Verbund verbessert; dabei ist ein „frisch-in-frisch“-Einbau des Neubetons in die Haftbrücke zwingend erforderlich;
- längere Liegezeiten der Haftbrücken vor dem Einbau die Verbundfestigkeit beeinträchtigen;
- durch zyklische Beanspruchungen (hier bis 1 Mio. Lastzyklen) der Verbund nicht beeinträchtigt wird;
- durch schwindreduzierende Zusatzmittel im Neubeton dessen Schwindverformungen und daraus generierten Zwangsspannungen vermindert werden;

die schwindreduzierenden Zusatzmittel auf die anderen Betonzusatzmittel (FM; LP) abgestimmt werden müssen; andernfalls können sich durch ein ungünstig ausgebildetes Luftporensystem Beeinträchtigungen bei Frost-Tausalz-beanspruchungen ergeben.

Literatur/ References

[1] Anger, R; Villaret, S.: *Rechtzeitige Instandhaltung und Instandsetzung von Betondecken als Prävention gegen vorzeitige Erneuerungen*, Straße + Autobahn, 9/2003, S. 525 - 536

[2] Böhm, M. et al: *Frühhochfeste Betone zur Instandsetzung von Verkehrsflächen*, Beton 11/2007, S. 504 – 506

[3] Dyckerhoff AG, *Schnelle Betone zur Instandsetzung von Betonstraßen*, Straße + Autobahn, 9/2006, S. 2 – 3

[4] Hersel, O., Michalek, A.: *Einsatz von „frühhochfestem Straßenbeton" für hochbelastete Kreuzungen im Straßenbau*, Beton 11/2004, S. 540 – 545

[5] Klinke, H. et al: *12 - Stunden - Beton*, Zement Beton, 3/2002, S. 25 – 26

[6] Eid, J. : *Theoretische und experimentelle Untersuchungen dünner Betondecken auf Asphalt (Whitetopping)*, Dissertation 2012

[7] Eid, J., Freudenstein, S.: *Whitetopping - eine Versuchsstrecke. Betontechnologie, Bauausführung und Bewertung der Ergebnisse*, Beton, Jg.: 62, Nr.11, 2012, Seite 432-438

[8] Eid, J.; Freudenstein, S.: *Whitetopping - Erprobungsstrecke im Zuge einer Erneuerung,* Straße + Autobahn, Jg.:63, Nr.6, 2012

[9] Riffel, S.: *Eine zukunftsfähige Sanierungsmethode mit Beton: Whitetopping*; Fachbeitrag Straßenbau 06/2009

[10] Schmerbeck, R.; Riffel, S.; Wolf, T.: *Whitetopping - Erprobungsstrecke im Zuge einer Erneuerung*, Bauportal, Seite 467-471, Jg.: 122, Nr.8, 2010

[11] Ehrlich, N., Hersel, O.: *Straßenbau heute – Betondecken*, Schriftenreihe der Zement- und Betonindustrie

[12] NÖBI – *Neue österreichische Betondecken-Instandsetzungsmethode* DI Stefan Spalt, ASFINAG Baumanagement GmbH, Österreichischer Betonstraßentag 2012, Betonstraßenbau: heute und morgen

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher Rolf.Breitenbuecher@rub.de
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstr. 150

44801 Bochum

Osburg, A.; Flohr, A.; Schirmer, U.

Kunststoffmodifizierte Mörtel und Betone – Langzeiterfahrungen und neuste Erkenntnisse

1. Einleitung

Bei der Entwicklung und Optimierung von Bau- und Werkstoffen mit mehr Zuverlässigkeit, höherer Dauerhaftigkeit und einfacher Verarbeitung bzw. Anwendung hat sich die Modifizierung hydraulischer Bindemittel mit Polymeren fest etabliert. Erste dokumentierte Versuche zementgebunde Baustoffe mit organischen Polymeren zu kombinieren reichen bis in die 20er Jahre des letzten Jahrhunderts zurück. Neben dem Neubau werden diese Stoffe insbesondere zum Schutz und zur Instandsetzung geschädigter Bauteilstrukturen eingesetzt. Üblich ist heutzutage die Modifizierung mit Kunststoffdispersionen oder redispergierbaren Pulver auf Basis thermoplastischer Polymere. Im Bereich der Grundlagenforschung ist der Fokus unter anderem auf die Untersuchung der Interaktionen von Polymeren und Gefügebestandteilen von Mörtel und Beton gerichtet, um letztendlich zielsicher PCC mit definierten Eigenschaften zu designen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Erforschung des Einflusses der Mikrostruktur auf die Dauerhaftigkeit, aber auch auf die lastabhängigen und lastunabhängigen Verformungs- und Brucheigenschaften polymermodifizierter Mörtel und Betone (PCC). Die praxisorientierte Forschung beschäftigt sich nach wie vor mit der Optimierung und Verbesserung der Betoninstandsetzungssysteme und der modifizierten Stoffsysteme für den Neubau wie Außenputze, Fliesenverlegemörtel und Mörtel bzw. Estriche für Industrieböden.

2. Langzeiterfahrungen

Parallel zur Vervollkommnung der Betontechnologie ist seit ca. 1960 eine Entwicklung zu beobachten, die zum Ziel hat, bestimmte Frisch- und Festbetoneigenschaften durch Verwendung von Kunststoffen zu erreichen. Dementsprechend sind viele Eigenschaftsbeeinflussungen mittlerweile intensiv erforscht und umfangreich dokumentiert worden. Heutzutage wird davon ausgegangen, dass polymermodifizierte Mörtel und Betone prinzipiell gleichartige Eigenschaftsmerkmale aufweisen bei physikalisch gleichartigen Gefügen, so dass sich diverse Vor- und Nachteile tatsächlich verallgemeinern lassen [1].

Wesentliche Vorteile einer Kunststoffmodifizierung sind:
- die Konsistenz wird weicher; der w/z-Wert kann reduziert werden; die Verarbeitbarkeit wird verbessert
- das Wasserrückhaltevermögen wird erhöht und das Bluten verringert; die Neigung zum Entmischen nimmt ab; auch das Frühschwinden wird reduziert
- die Frischmörtel-/Frischbetonhaftung und dadurch auch die Festmörtel-/Festbetonhaftung werden verbessert
- die Zugfestigkeit und die Biegezugfestigkeit werden erhöht
- die Bruchdehnung steigt
- der E-Modul wird verringert (günstig für Instandsetzungsmaterialien)

- die Dichtigkeit des Mörtels/Betons wird erhöht; beim Einsatz hydrophob wirkender Kunststoffe kann der kapillare Flüssigkeitstransport erheblich gemindert werden
- die Dauerhaftigkeit wird verbessert.

Als Nachteile einer Kunststoffmodifizierung werden für viele Anwendungen aufgefasst:
- der Luftporenanteil wird erhöht (nur günstig für spezielle Anwendungsfälle); aber durch Entschäumer kann dem entgegen gewirkt werden
- die Hydratation wird i. d. R. verzögert, wodurch längere Nachbehandlungsdauern notwendig sind
- die Druckfestigkeit wird verringert
- das Schwinden wird erhöht
- das Kriechen wird erhöht

Trotzdem existieren hinsichtlich der Mechanismen, die für die Eigenschaftsveränderungen infolge Polymermodifizierung tatsächlich ursächlich sind, nach wie vor unterschiedliche, teilweise konträre Auffassungen, was hauptsächlich den stofflichen Aspekten der komplizierten Reaktionsprozesse von organischer und anorganischer Matrix geschuldet ist.
Einigkeit besteht in der Auffassung, dass die Frischbetoneigenschaften nicht ausschließlich von dem jeweiligen Polymer beeinflusst werden, sondern auch von den weiteren Systemkomponenten, wie z. B. Stabilisatoren, Emulgatoren, Schutzkolloide, Sprühhilfen; wobei, wie bereits erwähnt, davon ausgegangen wird, dass die Polymere verflüssigend wirken. Auch die dauerhaftigkeitsverbessernde Wirkung der Polymere im Gefüge von Mörtel und Beton ist unumstritten. Speziell in diesem Bereich sind mittlerweile gesicherte Langzeiterfahrungen vorhanden. Fachgerecht mit PCC instandgesetzte Betonbauteile weisen auch nach Jahren keine neuerlichen Korrosionserscheinungen auf. Und auch im Neubau kann mittlerweile die Dauerhaftigkeit der PCC unter praktischen Nutzungsbedingungen über lange Zeiträume hinweg bestätigt werden.
In [2, 3] ist die Anwendung von polymermodifizierten Betonen im Brückenbau dokumentiert. Die beschriebene Brücke überführt eine Stadtstraße und unterführt einen Bach. Es handelt sich um einen Ersatzneubau, der im Mai 2010 in Betrieb genommen wurde. Anlass für den Neubau war der sehr schlechte Erhaltungszustand und die eingeschränkte Tragfähigkeit der ursprünglichen Konstruktion (Abb. 1). Eine Instandsetzung der Betonbauteile wäre aufgrund der geringen Bauwerkshöhe und der örtlichen Gegebenheiten nur mit großem Aufwand und immensen Schwierigkeiten möglich gewesen. Die Konstruktion ist ein geschlossener Rahmen in Fertigteilbauweise mit einer lichten Weite von 2,50 m, einer lichten Höhe von 1,25 m und einer Gesamtlänge von 10,74 m. Die neben der Fahrbahn angeordneten Kappen weisen Gehbahnbreiten von 1,50 m bis 3,00 m im Bauwerksbereich auf, wobei eine Kappe mit polymermodifiziertem Beton und eine Kappe mit herkömmlichem LP-Beton monolithisch in Ortbetonbauweise hergestellt wurden (Abb. 2 und 3). In die Brücke wurde ein umfangreiches Monitoring-System eingebaut. Somit ist es möglich, das Verhalten dieses innovativen Konstruktionswerkstoffes im praktischen Einsatz über einen Zeitraum von mittlerweile mehr als fünf Jahren zu beobachten und zu bewerten.

Abb. 1: (links oben) ursprüngliche Brückenkonstruktion

Abb. 2: (links unten) Ersatzneubau der Brücke unmittelbar nach der Inbetriebnahme im Mai 2010

Abb. 3: (rechts unten) Ersatzneubau der Brücke im März 2015

Am Bauwerk sind 3 Messquerschnitte (MQ 1 bis MQ 3) angeordnet (Abb. 4). Zur tiefenabhängigen Messung des Feuchtegehalts im Beton wurden Multiring-Elektroden (MRE) eingesetzt, die über die Veränderung der Leitfähigkeit der Porenlösung eine Beurteilung der Durchfeuchtung in verschiedenen Tiefen des Betons ermöglichen. Zwischen den einzelnen Ringen der Elektrode wird hierfür ein feuchte- und temperaturabhängiger Elektrolytwiderstand gemessen. Je geringer der angezeigte Widerstand ist, desto feuchter ist der Beton.
Ob und wie weit korrosionsverursachende Medien in die Konstruktion vorgedrungen sind, wird mit Korrosionssensoren berührungslos ermittelt. Dabei wird der Zeitpunkt erfasst, zu dem ein Sensordraht mit definierten Eigenschaften korrodiert ist. Der Sensordraht umschließt hierbei einen Sensorkörper, welcher direkt auf der Bewehrung angeordnet wird und damit die Tiefenlage des Sensordrahtes innerhalb der Betondeckung definiert. Das Sensorsystem kann energielos betrieben werden [4]. Komplettiert wird das Messsystem durch Temperatursensoren (NTC), welche an den drei Messquerschnitten die Aufnahme der Temperaturprofile ermöglichen. Die gemessenen Temperaturprofile dienen der Ermittlung der Temperaturbeanspruchung in den Kappen und in den Rahmenfertigteilen. Darüber hinaus sind sie Grundlage für die Temperaturkompensation der Elektrolytwiderstände der MRE. Die Inbetriebnahme der Messanlage erfolgte bereits im Dezember 2009. Zum diesem Zeitpunkt hatten die Fertigteile ein Alter mehr als 50 Tagen, die Kappen ein Alter von mehr als 17 Tagen erreicht.

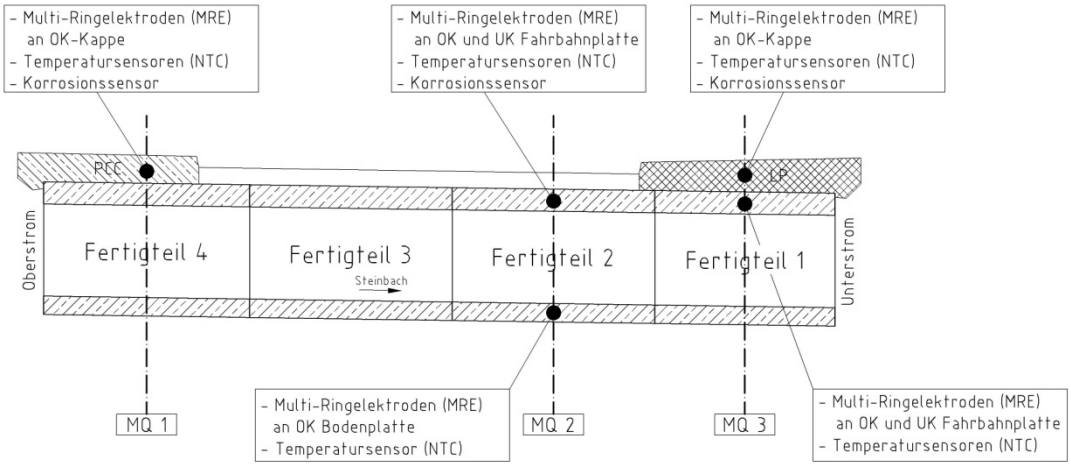


Abb. 4: Lage der Messquerschnitte

In den Abb. 5 – 8 sind die Profile der temperaturkompensierten Widerstandsmesswerte der Fahrbahnplatte und der Kappen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Widerstände zum einen relativ konstant innerhalb der Betondeckung verteilt sind und zum anderen, dass in der Brückenplatte wesentlich höhere Widerstände als in den Kappen ermittelt wurden.

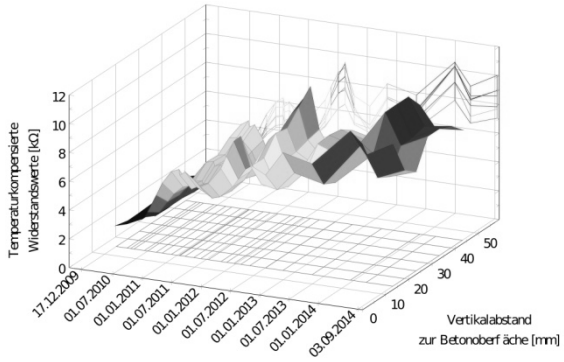


Abb. 5: Temperaturkompensierte Elektrolytwiderstände in der Fahrbahnplatte luftseitig

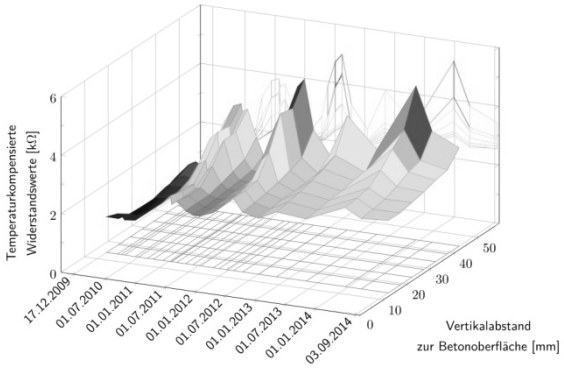


Abb. 6: Temperaturkompensierte Elektrolytwiderstände in der Fahrbahnplatte kappenseitig

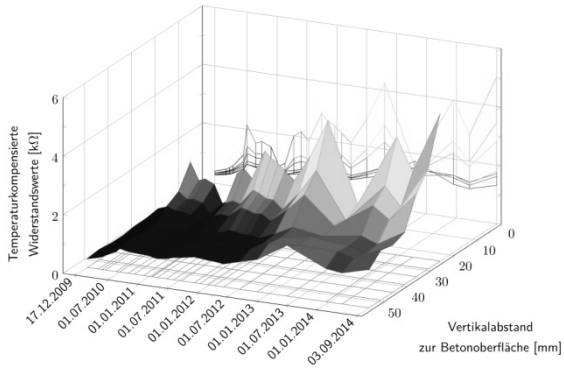


Abb. 7: Temperaturkompensierte Elektrolytwiderstände in der Kappe (PCC)

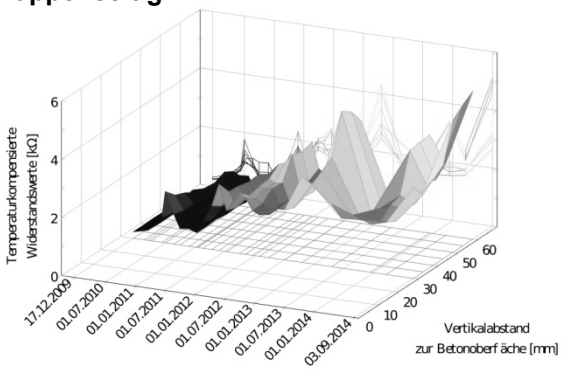


Abb. 8: Temperaturkompensierte Elektrolytwiderstände in der Kappe (LP)

Die Bildung des Mittelwertes über die Höhe der MRE erlaubt einen Bezug der Messwerte vom Ende des Messzeitraumes zum Messbeginn. Tabelle 1 zeigt die Veränderungen dieser Mittelwerte für den Bezugszeitraum von fast fünf Jahren. Messstellen mit gleicher Lage im Bauwerk zeigen dabei vergleichbare Vergrößerungen des Widerstandes. Der stärkste Anstieg ist an den luftseitigen Messstellen in den Fahrbahnplatten der Fertigteile, der geringste Anstieg in der ständig mit Wasser benetzten Bodenplatte zu erkennen. Für alle Messstellen kann ein stetiger Anstieg des durchschnittlichen Widerstandes gezeigt werden. Über den Beobachtungszeitraum von 5 Jahren wurden überwiegend gleichmäßige Widerstandsprofile ermittelt.

Tab. 1: Widerstandswerte der Bauwerksteile

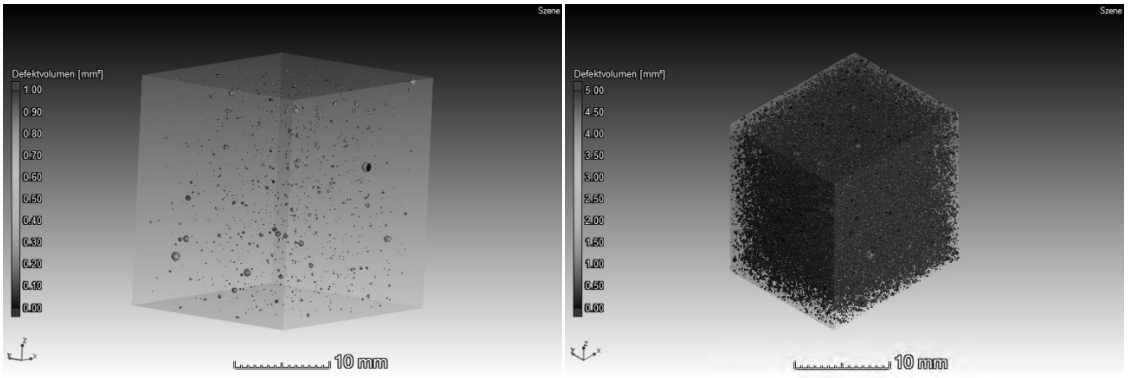
Bauteil	12/2009	09/2014	Vergrößerung
Kappe PCC (MQ 1)	331 Ω	2524 Ω	7,6
Kappe LP (MQ 3)	242 Ω	3771 Ω	15,6
Fahrbahnplatte, asphaltseitig (MQ 2)	2000 Ω	6403 Ω	3,2
Fahrbahnplatte, kappenseitig (MQ 3)	900 Ω	2732 Ω	3,0
Fahrbahnplatte, luftseitig (MQ 3)	3237 Ω	24982 Ω	7,7
Bodenplatte, wasserseitig (MQ 2)	1545 Ω	3893 Ω	2,5

Schwankungen aufgrund von witterungsbedingten Einflüssen konnten in den großen Tiefen der eingebauten MRE nur in geringem Maße erfasst werden. Jahreszeitliche Schwankungen mit niedrigen Widerständen im Winter und hohen Widerständen im Sommer zeigen sich vordergründig in den, besonderen Expositionen ausgesetzten Brückenkappen. Die Daten deuten daher auf gleichmäßige Feuchtebedingungen im Beton hin, wobei ein kontinuierliches inneres Austrocknen der Querschnitte in Abhängigkeit von der Lage im Bauwerk zu beobachten ist. Die erhobenen Daten lassen die Vergleichbarkeit zur vorhandenen Messdatenbasis zu. Wesentliche Unterschiede der verwendeten Betone für die Kappen lassen sich nach dem Beobachtungszeitraum noch nicht erkennen. An den Korrosionssensoren konnten bis zum heutigen Zeitpunkt keine Veränderungen festgestellt werden und auch augenscheinlich sind bis zum heutigen Zeitpunkt keine Mängel wie Risse oder andere Korrosionserscheinungen erkennbar.

3. Neueste Erkenntnisse

Auf dem Gebiet der interpartikulären Wechselwirkungen in polymermodifizierten Mörteln und Betonen gelang es, Prozesse, die im frühen Stadium der Erhärtung ablaufen und maßgeblich das Eigenschaftsbild dieser Baustoffe bestimmen, methodisch zu erfassen und detailliert zu beschreiben. Das 2005 aufgestellte Modell zur Mikrostrukturausbildung [5] bildete die Basis, auf welcher die weiterführenden Untersuchungen aufbauen. Mit dem Ziel, Wirkmechanismen von polymeren Additiven, Adsorptions- und Filmbildungsvorgänge, Affinitäten und wirkende Kräfte zwischen den Komponenten zu beschreiben, wurden methodische Herangehensweisen, auf deren Grundlage dieses ursprüngliche Modell entstand, in den letzten Jahren intensiv weiterentwickelt und neue methodische und präparative Ansätze verfolgt. Im Ergebnis dieser Bemühungen gelang es, die Vorstellungen zu verschiedenen Aspekten der Mikrostrukturausbildung zu präzisieren und postulierte Überlegungen mit Messdaten zu belegen.

Insbesondere mit Hilfe der ***elektroakustischen Bestimmung des Zetapotentials*** ließen sich Vorgänge an der Grenzschicht zwischen polymeren oder mineralischen Partikeloberflächen und der Flüssigphase messtechnisch erfassen, die ein tiefer gehendes Verständnis der ablaufenden Anlagerungsprozesse zum Zeitpunkt des Mischens ermöglichten. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass das Adsorptionsverhalten identischer Dispersionspartikel entscheidend vom Stabilisatorgehalt im Serum der Dispersion abhängt. Hydrophobe Stabilisatoren, wie bspw. Polyvinylalkohol (PVOH), wiesen eine messbar hohe Affinität zu den Oberflächen des Zementes auf und bewirkten durch die Belegung von Adsorptionsplätzen eine verminderte Adsorption der partikulären Polymere in der frühen Phase der Hydratation. Erst im Verlauf der weiteren Erhärtung, wenn durch Hydratationsprozesse weniger Raum im Flüssigmedium zur Verfügung steht, lagern sich diese Partikel in der Grenzschicht Oberfläche – Luft an den mineralischen Oberflächen an. Rasterelektronenmikroskopisch konnte gezeigt werden, dass sich Polymerpartikel vorwiegend an den Wandungen von Luftporen anlagern, die durch den Energieeintrag beim Mischvorgang in PCC vermehrt entstehen.
Um sich ein genaues Bild von der Verteilung dieser Luftporen innerhalb des Gefüges machen zu können, bietet die ***Computertomographie*** die Möglichkeit, schädigungsfrei dreidimensionale Aufnahmen zu erstellen und diese über eine Defektanalyse hinsichtlich der Größe, der Form und der genauen Position der Poren im Gefüge auszuwerten. Einen exemplarischen Vergleich einer nicht modifizierten mit einer polymermodifizierten Zementsteinprobe zeigt die Abb. 9. Die Defektanalyse für die Porenradien dieser beiden Proben ergab im Bereich zwischen 0 mm und 5 mm ein Porenvolumen von 0,05 % bezogen auf das Gesamtvolumen für die nicht modifizierte Probe. Hingegen weist die modifizierte Probe (p/z = 0,15) ein Porenvolumen von 5,98 % auf. Inwiefern Polymere, die sich an den Wandungen der Poren befinden, mit dieser Methode dargestellt werden können, ist derzeitig Gegenstand der Forschung.

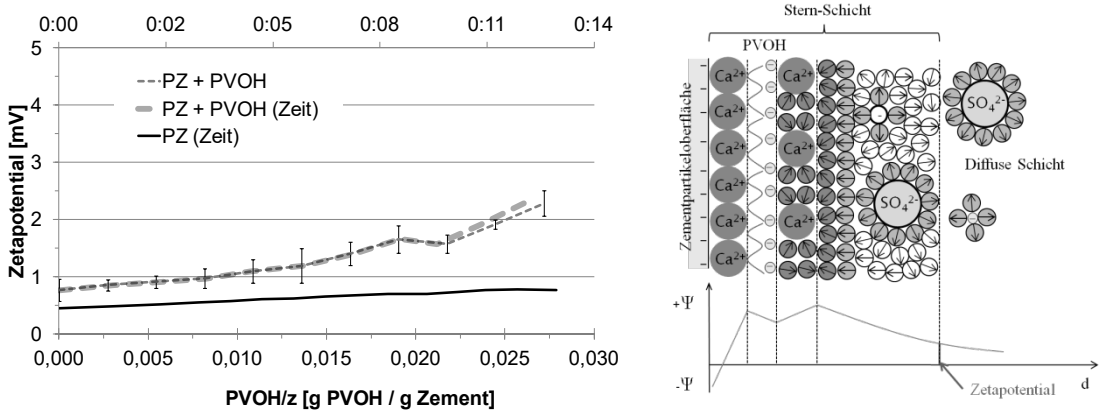


(a) (b)

Abb.9: Computertomographisch bestimmte Porenverteilung, visueller Vergleich der Porenvolumina einer unmodifizierten (a) und einer modifizierten (b) Zementsteinprobe

Ein weiterer Aspekt, welcher mit der Elektroakustik und vergleichenden ***Strömungspotentialmessungen*** analysiert wurde, ist die parallel zur Anlagerung ablaufende Reaktion der Stabilisatoren mit den Calcium-Ionen der Porenlösung. In Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Ergebnissen von Baueregger et. al [6] deuteten Titrationsexperimente, bei denen verschiedene Polyvinylalkohollösungen schrittweise mit calciumhaltigen Elektrolytlösungen verdünnt wurden, auf eine Komplexbildung hin, die von GÖBEL [7] ausführlich für vollverseifte und teilverseifte Polyvinylalkohole erforscht wurden. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde die Wahrscheinlichkeit der Komplexbildung zwischen Calcium-Ionen und den

verschiedenen Polyvinylalkoholen abgeschätzt und die Auswirkungen, welche die Komplexierung auf die Konstitution des Gesamtsystems hat, bewertet. Die hier angestellten Berechnungen zeigten, dass sich ab einer gewissen PVOH-Konzentration stabile Komplexe ausbilden, wobei die Wahrscheinlichkeit der Komplexierung bzw. die Stabilität der gebildeten Komplexe unter gleichbleibenden, definierten Bedingungen für teilverseifte Systeme höher ist als für vollverseifte. Eine Folge der Bildung von PVOH-Calcium-Komplexen ist das erneute Inlösunggehen von Ionen aus den Zementpartikeln, so dass eine insgesamt erhöhte Calciumionenkonzentration in der Porenlösung vorliegt. Basierend auf der Gesamtheit der generierten Daten konnten präzise Vorstellungen zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht um suspendierte Zementpartikel erstellt werden. Exemplarisch ist in Abb. 10 (a) das Ergebnis eines elektroakustischen Titrationsexperimentes dargestellt, bei dem einer Zementsuspension schrittweise ein teilverseifter Polyvinylalkohol hinzugegeben wird. Mit jedem Titrationsschritt nimmt die Oberflächenladung der Zementpartikel zu, was durch die vermehrte Anlagerung von Calciumionen aus der Porenlösung in unmittelbarer Nähe zur Partikeloberfläche bewirkt wird. Ein Einfluss durch eine hydratationsbedingte Änderung des Ausgangspotentials konnte durch die Vergleichsmessung eines nicht-modifizierten Zementleimes über die Dauer eines Titrationsexperimentes ausgeschlossen werden. Die Abb. 10 (b) zeigt den abgeleiteten Schichtenaufbau der elektrochemischen Doppelschicht.



(a) (b)

Abb.10: Änderung des Zetapotentials eines Zementleimes (w/z = 0,6) durch Zugabe eines teilverseiften Polyvinylalkohols (a); Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht eines Zementpartikels – Einbau des Polyvinylalkohols in die Stern-Schicht (b)

Neben der Identifikation von grundlegenden Wirkmechanismen steht nach wie vor die quantitative Beschreibung der Affinitäten von verschiedenen Polymerpartikeln zu den unterschiedlichen mineralischen Oberflächen des Zementes im Fokus der Forschung. Die in [8] veröffentlichten ersten Tastversuche mittels der ***Rasterkraftmikroskopie*** zeigten, dass die Bestimmung von Haftkräften zwischen polymeren und mineralischen Komponenten polymermodifizierter Mörtel und Betone prinzipiell möglich ist, wenn die Oberflächengeometrie der jeweiligen Komponente hinreichend beschrieben werden kann Die Weiterentwicklung dieser Methode, vor allem in präparativer Hinsicht, birgt ein großes Potential Affinitäten zukünftig auch quantitativ beschreiben zu können.

4. Zusammenfassung

Wesentliche Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der PCC, d. h. hinsichtlich Rezeptur und Polymerkonfiguration, der Hydratation des Zementes, den Frischmörtel- bzw. Frischbetonkennwerten sowie wichtigen Festmörtel- bzw. Festbetoneigenschaften wurden in den Grundsätzen umfangreich und intensiv erforscht. Mittlerweile kann in vielen Bereichen auch auf gesicherte Langzeiterfahrungen zurückgegriffen werden. Das ermöglicht einen zielgerichteten und ökonomischen Einsatz von PCC.
Trotz dieser umfangreichen Erkenntnisse ist es notwendig, die grundlegenden Wirkmechanismen und Effekte wie z. B. die quantitative Beschreibung der Affinitäten von verschiedenen Polymerpartikeln zu den unterschiedlichen mineralischen Oberflächen des Zementes weiterhin zu erforschen, um das Vielstoffsystem PCC für spezielle Anwendungsfälle optimieren zu können und Wechselwirkungen zwischen organischer und anorganischer Bindemittelmatrix aber auch mit der Gesteinskörnung qualitativ und quantitativ für ein zielsicheres Design modellieren zu können.

5. Literatur

[1] (Dimmig-)Osburg, A., Bode, K. A.: *Polymer Cement Concrete (PCC) – Baustoffe mit Zukunft?!* Beton 56 (2006) Heft 5, Seite 194 – 197

[2] (Dimmig-)Osburg, A.; Freundt, U.; Flohr, A.; Michael, D.; Bode, K. A.: *Use of Polymer-modified Concrete in Bridge Construction, Part I (Einsatz von polymermodifiziertem Beton im Brückenbau, Teil 1),* Concrete Plant + Precast Technology (BFT), 76 (2010), Heft 10, Seite 42 – 55

[3] (Dimmig-)Osburg, A.; Freundt, U.; Flohr, A.; Bode, K. A.; Michael, D.: *Use of Polymer-modified Concrete in Bridge Construction, Part I (Einsatz von polymermodifiziertem Beton im Brückenbau, Teil 2),* Concrete Plant + Precast Technology (BFT), 77 (2011), Heft 6, Seite 30 – 39

[4] Hill, W.: *Einsatz einfacher Sensorsysteme für das Korrosionsmonitoring von Stahlbetonbauwerken.* Felsbau Magazin, 2010(3): p. 3 S.

[5] Dimmig (Osburg), A.: *Aspekte der Modellierung und ein neues Modell der Ausbildung der Mikrostruktur kunststoffmodifizierter Mörtel.* Betonwerk + Fertigteiltechnik 71 (2005) 10, S. 26-36

[6] Baueregger, S.; Perello, M.; Plank, J.: *Role of PVOH and kaolin on colloidal stabilita of liquid and powder EVA and SB latexes in cement pore solution*. Colloids Surf., A 434 (2013) S. 145 - 153

[7] Göbel, L.: *Komplexierung von Calcium-Ionen der Zementporenlösung durch Polyvinylalkohol – Thermodynamische Betrachtungen und methodisches Vorgehen zur Erfassung dieses Vorganges*. Masterarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, 2014

[8] Schirmer, U.; Glotzbach, C.: *Tastversuche zur Bestimmung der Haftkraft zwischen Polymeren und mineralischen Komponenten des Zementes.* GDCh Monographie Bd. 48, S. 200-203, 2014

Ansprechpartner:
Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg andrea.osburg@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11 A
99421 Weimar

P. Krivenko, O. Petropavlovskii, V. Pushkar, S. Lakusta

Freeze-thaw and freeze-deicing salt attack on alkali-activated slag cement concrete: problems and solutions

Abstract

For many years durability of concrete under exposure of subzero temperatures and deicing salts remains in concrete science to be one of key concerns requiring special attention.
Freeze-thaw resistance of concrete is known to depend upon a number of various factors. One of main influential factors is pore structure of concrete, which is determined by process parameters of technology such as quality of raw materials, specific features of production, rheological characteristics of a concrete mix, curing conditions, time before concrete structures are brought for use, presence of various admixtures, additives and many other issues.
This study was aimed to reveal how a method of addition of alkaline component into a concrete mix, consistency of concrete mixes and conditions of hardening affect its pore structure and resistance to freezing-thawing.
Interrelationship between freeze-thaw resistance and content of closed pores in a concrete structure was revealed and is discussed in the paper. The results of study allowed to show that with the lower consistency of the concrete mix a quantity of such pores tended to increase. Also, a conclusion was drawn that addition of the alkaline component in a liquid form is more preferable than in a dry form, since in this case a quantity of closed pores tended to increase resulting finally in the higher freeze-thaw resistance (by 5-8 fold) of the concretes of the same consistency.

1. Introduction

The alkali-activated slag cement concretes have high freeze-thaw resistance due to high pH-values of a pore liquid in a cement stone. However, as soon as more monolith concretes are used in construction, the need in higher consistency concrete mixes, the use of alkaline components not only in a liquid form but in a dry form, the use of various plasticizers etc. is constantly increasing. Because of this the alkali-activated slag cement concretes in some cases are not able to meet specific requirement as to the higher freeze-thaw resistance (Fig. 1).
A concrete pore structure is one of the main criteria determining resistance of the concrete in the conditions of alternating freezing and thawing [1-4].
In order to substantiate high freeze-thaw resistance of concrete some scientists [1] propose to take into account as many as twenty five parameters, which cover quality of raw materials, concrete composition and manufacturing technology.
Just these parameters are responsible for the formation of such pore structure in concrete which can provide high freeze-thaw resistance [2].
Some physical mechanizms of deterioration/degradation under action of frost and deicing salts are difficult to interpret without knowing a behavior of a pore liquid of the cement stone during freezing [4].
A pure macroscopic water freezes at atmosphere pressure at a sea level at t= 0 °C. Since the pore liquid of the cement stone is not a pure water, but contains a number of

dissolved substances (alkalis, oxides and hydroxides of alkaline metals, etc.), a freezing point of the pore liquid is below 0 °C even without presence of any deicing salts. On the contrary to a pure water which freezes spasmodically, the phase transformations while freezing of the solutions are not sharp, that is there is no hysteresis of phase transformation.

Figure 1: Deterioration of concrete products (hexagonal paving blocks) under exposure of frost and sea water

The occurring lowering of a freezing point is a directly proportional to concentration of the substance that is dissolved in water [4]:

$$\Delta T = E \cdot \frac{m_2 \cdot Z}{M_2 \cdot m_1},$$

Where:
ΔT –freezing point depression;
E – cryoscopic constant and molal freezing point depression;
m_2 –mass of a dissolved substance;
Z – degree of dissociation of the substance to be dissolved;
M_2 – molar mass of the dissolved substance;
m_1 – mass of a solvent.

A relatively higher freeze-thaw resistance of the alkali activated cement concrete compared to portland cement concrete can be attributed to high concentrations of alkali metal compounds.
The second important factor is character of a pore space of the alkali activated cement concrete, which, as known from [2, 4], is characteristic of three types of pores (Table 1): gel pores $(15…40)^{-10}$ m, capillary pores (0.01…1 mkm) and closed pores (10…500 mkm). The latter pores and their contents play the most important role in providing high freeze-thaw resistance.
The gel pores have the lowest penetration for liquids and gases. A liquid phase transport into the gel pores is possible only through a molecular diffusion mechanizm. For this reason, water contained in the gel pores has no tendency to freezing.
This can be attributed to the fact that large inner surface of the cement stone matrix affects concrete pore solution that results in the occurrence of surface

forces. As a result of action of these forces, a chemical potential of water contained in pores tends to lower and, hence, a freezing point tends to lower, too. Due to the increased relative surface at the reduced pore size these surfaces act especially in case of relative small pore radiuses. From [4], it follows that a correlation between a pore radius and a freezing point may be designated as a dependence "pore radius – freezing point":

$$Ln(T/T_0) = \frac{-2\Delta\phi \cdot V_m}{H_0 \cdot R_h},$$

where:
T – freezing point of main part of water;
$\Delta\Phi$– change in surface energy;
V_m– molar volume of ice;
H_0- molecular enthalpy of fusion of ice;
R_h – hydraulic radius of pores.

Capillary pores are a basic cause of defects in a cement stone. A freezing temperature of water in a cement stone with capillary pores is dependent upon capillary size. For example, in the capillaries with diameter of $1.57 \cdot 10^{-3}$ m the water freezes at t= -6.4 °C, diameter of $0.15 \cdot 10^{-3}$ m – at t= -14.6 °C, $0/06 \cdot 10^{-3}$ m– at -18 °C, whereas in the pores less than $0.001 \cdot 10^{-3}$ m in diameter it does not freeze in practice, since it attains properties of a pseudosolid body.
Closed pores are the most important with regard to freeze-thaw resistance. Their cumulative volume, size and specific surface area can be kept under control due to introduction of air-entraining agents [5]. A quantity of these pores in 1 cm^3 of a cement stone can reach as much as one million, the surface – 200…250 cm^2. Less water that is displaced from capillaries during freezing enters these pores through this surface.
However only rather small fine pores less than 500 mkm in size render a protective action. According to [3], their contents should be not lower than 1% and not greater than 7%.
At values of closed porosity higher than 7%, a concrete tends to degradation as a result of decline of strength characteristics. A total volume taken by closed pores and their sizes can be kept under control through.
However, the content of these pores in the concrete can be regulated not only through introduction of air-entraining and gas-forming agents, but through other technology-related measures. For example, as it follows from Table 1, their required quantity to provide the required freeze-thaw resistance can be achieved by a proper choice of coarse aggregate and water-cement ratio.

Table 1:
Volume of the entrained air recommended for concrete for marine engineering with freeze-thaw resistance (F>200)

Maximal coarseness of aggregate, mm	**Volume of entrained air of the concrete mix, %, at W/C**		
	< 0.41	**0.41…0.50**	**> 0.50**
10	2…4	3…5	5…7
20	1…3	2…4	4…6
40	1…3	1…3	3…5
60	1…3	1…3	2…4

According to [6-9], high freeze-thaw resistance of the alkali-activated slag cement concrete is attributed to high contents of gel pores in its structure, the formation of which achieved by technology-related measures (use of solutions of alkaline activator, применение of low-consistency concrete mixes etc.). However, as soon as this manufacturing technology has been developing further and more fields of application of the alkali-activated slag cement concrete have appeared in some cases not enough freeze-thaw resistance turned out to be a problem [10].

Purpose of work – to study influence of manufacturing technology on the formation of pore structure in the alkali activated slag cement concrete and its freeze-thaw resistance, in particular, way of addition of the alkaline component into a concrete mixture, consistence of the concrete mixture, curing conditions, effect of air-entraining agents.

2. Experimental procedures

2.1. Raw materials and concrete mixture proportions

The alkali activated cement as a mixture of ground granulated blast furnace slag (ggbs) with a fineness expressed by a Blaine specific surface area S=450 m^2/kg, Class 400 portland cement Type PC-1 (under Ukrainian standard DSTU B V.2.7-46:2010) and alkali metal compounds ($Na_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}5H_2O$, Na_2CO_3) were used in the experiments.
Chemical composition of the granulated blast furnace slag and portland cement is given in Table 2.

Table 2:
Chemical composition of cement components

Material	Oxide content,% by mass										
	SiO_2	SO_3	MgO	Al_2O_3	MnO	CaO	FeO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2
Slag (ggbs)	39.3	1.39	5.15	6.5	0.32	47.65	0.31	-	0.51	0.63	0,26
Portland cement PC-1 400	25.4	1.27	0.88	5.17	-	64.13	-	4.12	0.99		-

A natural river sand with fineness modules of 1.8 was used. A crushed stone with grain diameter varying between 5…20 mm was used as coarse aggregate. The alkaline component (Na_2CO_3 – 33% by mass + $Na_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}5H_2O$ – 67 % by mass) was introduced into a concrete mixer in a dry or liquid form as solution of density 1180 kg/m^3 in such a way that its content in the concrete (as Na_2O-equivalent) would be equivalent.

2.2. Experimental

Sodium lignosulfonate (Na-LST) with pH = 8.5 and GKZH -94, which also provides the formation of additional pore space were used as plasticizers in the concrete mix.
Two modes of concrete making technology were tried in the experiments in which a concrete mixer of forced action was used (Fig.2, a):

1st mode – the alkaline components were used each in a dry form. The metering and mixing procedure applied was as follows: 50 % crushed stone, 50 % sand, 100 % cement (ground granulated blast-furnace slag, OPC additive, plasticizer) were intermixed for 30 seconds in dry, then 100 %

water was added and their mixing took place for 1 min. Afterwards, in the process of agitation the rest of aggregates: 50 % crushed stone and 50 % sand were introduced. A final mixing of all constituents takes place for 2 min.

2nd mode – the alkaline components were used each in a liquid form The metering and mixing procedure applied was as follows: 100 % crushed stone, 100 % sand, ground granulated blast furnace slag, additives (OPC, plasticizer) are intermixed all in dry for 30 seconds, then 100 % alkaline activator solution was added and followed by mixing the concrete mix constituents for 2.5 min.

The specimens prepared under the above-mentioned modes were allowed to harden as the following:

- in water after hardening for 2 days in a covered mould;
- in a chamber for normal hardening (t= 20±2 °C; RH= 95 ± 5 %) after 2 days of hardening in a covered mould;
- in the conditions of steam curing at t = 85 °C (curing regime: temperature rise – 3 h, treatment –6 h at t = 85 °C, cooling 3 h).

Testing of freeze-thaw resistance was done according to accelerated procedure in accordance with the Ukrainian standard DSTU Б В.2.7-49-96, Method 3 requirements. In accordance with method, the cube samples 100x100x100 mm were saturated with a 5 %-concentration solution of NaCl at t = 18±2 °C, then they were left for freezing in the same solution at t= -50 °C. Thawing was also done in a 5 %-concentration solution of NaCl (Fig.2 б, c).

a) b) c)

Figure 2: a) concrete mixer of force action; b) freezing chamber; c) frozen specimens in 5 %-concentration solution of NaCl

Before testing for freeze-thaw resistance a strength at a standard-specified age (28 days) of the test specimens and that the reference specimens, their mass and mean density, water adsorption have been tested, after the specimens were removed from testing – mass loss and loss of strength have been measured. A total porosity of the concrete, quantities of capillary pores and closed pores has been determined by calculations [11].

The specimens have been removed from testing after first sign of scaling.

3. Results and discussion

Given below are results of the analysis of interrelationship between process parameters, pore structure and freeze-thaw resistance.

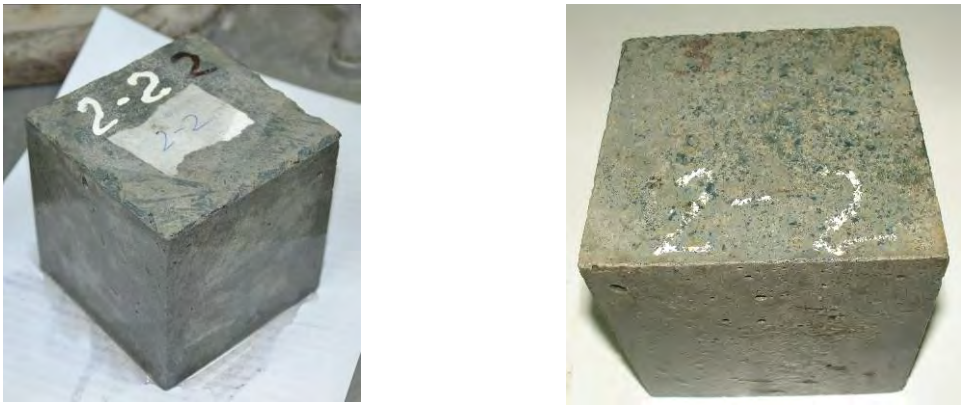
Consistence of concrete mixtures
The results of tests are given in Table 3.

Table 3:
Effect of consistence of the concrete mixes and mode of introduction of the alkaline component (curing conditions – in water)

Mix number	Strength class| grade of concrete	W/C (S/C)	Consistence (standard cone slump), mm	W_m, %	P_k, %	P_c, %	Weight| loss,%	Strength decline, %	Freeze-thaw resistance F
Mixing liquid – water (W)									
1-1	B40	0.38	175	3.39	8.4	1.5	+1.05	-9.0	50
1-2	B40	0.30	20	3.12	7.7	2.55	+0.8	+0.5	75
Mixing liquid **–** solution of alkaline component (S)									
2-1	B40	0.36	200	3.7	8.0	3.57	+0.04	-1.0	100
2-2	B40	0.34	30	2.88	7.0	4.5	+0.19	-5.7	600

Remark: W_m – water adsorption, P_k - capillary porosity, P_c –closed porosity.

Analyzing the obtained test results suggested to conclude that an alkaline component solution to cement ratio is an important factor affecting formation of the closed pores. So, the lowering the W/C ratio from 0.38 down to 0.3 or S/C from 0.36 down to 0.34 will result in increase of the values of Pc from 1.5 up to 2.55% or from 3.57 up to 4.5% respectively. This will enhance freeze-thaw resistance of the concrete from F50 up to F75 in the first case, when the alkaline component is introduced in a dry form, whereas in the second case, when the alkaline component is introduced in a liquid form as solution, the freeze-thaw resistance will increase from F 100 up to F600 (Fig.3).



a b

Figure 3: Concrete specimens before testing (a) and after they passed 600 freezing/thawing cycles (b).

A reason for the lower freeze/thaw resistance of the concretes with the increased W/C (S/C) ratio is the formation of the larger quantities of capillary pores (from 7.7 to 8.4 % - compositions Nos 1-2 and 1-1 respectively or from 7.0 up to 8.0 % - compositions Nos 2-2 and 2-1 respectively).
Just capillary pores are a reason for main defect occurring in the cement stone structure [12].

Mode of introduction of the alkaline component

Test results, showing effect of way of introduction of the alkaline component on the formation of pore system and freeze/thaw resistance of the concrete (Table 3) also show that the use of solutions of the alkaline components in the concrete mixtures considerably increases space taken by closed porosity and, hence, freeze/thaw resistance of the concrete. This distinction is especially evident in the concrete mixtures with the reduced W/C (S/C) ratios. So, in case of the alkaline component in a liquid form (solution) a quantity of the closed pores increase by almost 2 fold, and freeze/thaw resistance - by 8 fold (from F75 up to F600).
These data suggest to state that differences in pore structure of the concretes made using various mixing liquids depend upon an intensity with which the structure formation processes.
In the first case, when the alkaline component is used in a dry form, the hydration processes and, hence, the gel formation протекают with the lower rate, than in the second case, when the alkaline component is used in a liquid form (solution), which immediately starts to react with the slag and time required for dissolution of the alkaline component during a mixing procedure is not lost. The capillary porosity decreases from 8.4 % and 7.7% down to 8.0 % and 7.0 %, what may be attributed to more intensive formation of the silicate hydrate gel, which fills the capillary pores (the larger volume of gel in the cement stone, the less volume is available for capillary pores).

Curing conditions

Effect of curing conditions under which the concrete hardens before testing for freeze-thaw resistance was studied: in water, steam curing at t= 85±5 °C, in normal curing conditions (t = 20±2 °C and RH= 95±5%).
The compositions of concrete mixes and physico-mechanical properties of the concretes are shown in Table 4.
As it follows from Table 4, the best optimal conditions for hardening are normal curing conditions, these are: t= 20±2 °C and RH= 95±5%.
Storage in water until a compressive strength corresponding to a compressive strength class is attained was found to be inappropriate. Evidently, an intensive release (leakage) of the alkali metal compounds into a liquid medium takes place in these conditions, resulting in degradation and occurrence of scaling on the surface of the concrete, though without appreciable weight losses and strength decline of the concrete.
In case of steam cured test specimens freeze-thaw resistance of the concrete was higher compared to that of the specimens that hardened in water and reached F 250. This may be attributed to intensity with which the alkaline component is bound in the concrete в объеме бетона. However, in the conditions of steam curing a number of closed pores tends to decrease due to intensive transport of the liquid phase under action of temperature within the concrete body with simultaneous formation of the increased quantities of capillary pores, what finally lead to the lower freeze-thaw resistance of the concrete compared to that of the concretes that hardened in normal conditions.

The effect of admixtures and mode of their introduction into the concrete mixes

The results are given in Table 5 and Fig. 4.

Table 4:
Effect of curing conditions on formation of pore system and freeze/thaw resistance of the concretes

No of mix composition	Curing conditions	Strength class| grade of concrete	W/C	Consistence OK, mm	W_m, %	P_k, %	P_c, %	Weight loss, %	Strength decline %	FT resistance, F
Mixing liquid - water										
3-1	In water	B30	0.39	80	4.0	9.9	3.98	- 0.12	- 1.68	50
3-2	Steam curing	B30	0.39	85	4.2	9.52	4.5	+ 0.16	+ 1.85	250
3-3	Normal curing	B30	0.39	85	4.1	9.4	5.4	+ 0.12	+ 4.6	500

Remark: W_m – water adsorption, P_k - capillary porosity, P_c – closed porosity.

Table 5:
Effect of admixtures and mode of their introduction into the concrete mixes on characteristics of porosity and freeze-thaw resistance of the concretes

Marking	Characteristics						
	Type and content of admixture	Concrete class	W_m, %	P_k, %	P_c, %	Freeze-thaw resistance, (F)	$\frac{\Delta m, \%}{\Delta R, \%}$
Technology (1st mode) (alkaline activator and admixtures in dry form)							
T 1-1	-	B40	4.10	9.70	4.00	500	$\frac{-0.28}{-4.90}$
T 1-2	GKZH -0.75% (solution)	B40	4.26	9.90	4.10	600	$\frac{-0.44}{-5.00}$
T 1-4	Na-LST -0.5%	B40	4.80	9.85	4.15	800	$\frac{-0.52}{-3.90}$
T 1-5	Na-LST -0.75	B40	4.83	11.2	4.6	800	$\frac{-0.37}{3.17}$
T 1-6	GKZH -0.75% Na-LST -0.5%	B40	4.1	9.5	6.4	1000	$\frac{-0.4}{+7.5}$
Technology (2nd mode) (alkaline activator in dry state, LST as solution)							
T2-1	LST-0.5%	B40	5.1	11.8	4.0	500	$\frac{-0.16}{-5.1}$
Technology (3rd mode) (alkaline activator as solution, LST in dry form)							
T3-1	-	B40	5.45	10.6	4.0	600	$\frac{-0.49}{-4.8}$
T3-2	LST-0.5%	B40	5.41	12.7	2.06	400	$\frac{-0.04}{-5.4}$

Remark: W_m – water adsorption, P_k – capillary porosity, P_c – closed porosity, Δ m – mean value of mass loss, ΔR – mean value of strength loss.

(T 1-1) 500 cycles

(T 1-2) 600 cycles

(T 1-4) 800 cycles

(T 1-5) 800 cycles

(T 1-6) 1000 cycles

(T2-1) 500 cycles

(T3-1) 600 cycles

(T3-2) 400 cycles

Fig. 4: Appearance of the specimens after testing for freeze-thaw resistance

Class in consistency of the concrete mixes was P2 (according to Ukrainian standard) and was characteristic of slump (measured on cone) of 9-10 cm.
As it follows from these data, quantity and mode of introduction of the admixtures effect essentially parameters of a pore space structure of the concretes and their freeze-thaw resistance.
A conclusion was drawn that the use of the admixture Na-LST in a dry form in combination with the gas-forming agent GKZH-94 allowed for to obtain a concrete with a class in freeze-thaw resistance of F1000.
The result of study showed that the admixture LST in a liquid form in combination with the alkaline component used in a dry form was not effective similar to the admixture in a dry form in combination with the alkaline component in a liquid form.

4. Conclusions

The required freeze-thaw resistance of concretes that are in service in extreme conditions like road, airfield and marine engineering application is provided when a value of closed porosity is between 5 and 6%. When this value is lower than 3%, frost resistance tends to decrease, whereas strength in this can even increase.
In case this value is higher than 6%, some strength decline as compared to the design strength can be observed.
These values of porosity can be achieved through a proper choice of such process parameters like way of introduction of the alkaline component, choice of consistence of the concrete mix, through curing and introduction of pore-forming admixtures.

References

1. Shestoperov, S.V.: Durability of Concrete, Stroyizdat Publish., Moscow, 1960
2. Macinnis, C.; Beaudoin, J.: *Pore Structure and Frost Durability*, Proceedings of, International Rilem/IUPAC Symposium on pore structure and properties of materials, Academia (1973),F-3. Vol. 4, S. 209—210
3. Gorchakov, G.I.; Kapkin, M.M.; Skramtaev, B.G.: Enhancement of frost resistance of concretes of industrial and hydroengineering structures, Stroyizdat Publish., Moscow 1965
4. Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton: der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser, 2001, S. 208-278
5. Ramachandran, V.S.; Feldman, R.F.; Beaudoin, J.R.J.: *Concrete science*: Treatise on current research, Heyden and Son Ltd, 1981
6. Mukhametgalieva, S.P.: *Study on Properties and Technology for Manufacture of Concretes from Slag Alkaline Cements for the conditions of North*, PhD Thesis, Kiev Civil Engineering Institute, 1976
7. Liangcai, Cai; HaiFu, Wang; Yawei, Fu: *Freeze-thaw resistance of alkali-slag concrete based on surface methodology,* Construction and Building Materials, 49 (2013), S. 70-76
8 Shi, C.; Krivenko, P.; Roy, D.: Alkali activated cements and concretes, Taylor and Francis, 2006
9. Krivenko, P.V.; Pushkarjeva, K.K.: Durability of Slag Alkaline Cement Concretes, Budivelnik Publish, 1993, S. 132-135
10. Editors: Provis, J.; Deventer, J. (Eds.): *Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM (2014), S. 295-300
11. Methodological recommendations on quality control of pore structure of road concrete. Mintransstroy, Moscow, 1978
12. Dvorkin, L.J.; Dvorkin, A.L.; Dorofeev, V.S.; Mishutin, A.V.: Concretes for Hydroengineering and Road Construction, Odessa, 2012

Authors:

Professor DSc(Eng) P. Krivenko pavlo.kryvenko@gmail.com
PhD O. Petropavlovskii petropavlovskii@mail.ru
PhD V. Pushkar garmata_130584@bk.ru
Post graduate student S. Lakusta nsp-help@mail.ru
V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials,
Kiev National University of Civil Engineering and Architecture
Vozdukhoflotsky prospect 31
03037 Kiev
Ukraine

Lily Grimshaw[1], Nicole Dufalla[2], Donald Janssen[3] and Julie Vandenbossche[4]

Field verification - Characterizing waste concrete fines for re-use in concrete mix water

1. Introduction

Portland cement concrete is a construction material that uses mostly local materials to produce energy-efficient pavements and structures. Use of concrete, however, results in the production of waste concrete fines as summarized in the following sections.

1.1. Sources of concrete fines

1.1.1. Concrete truck wash-out

Every 1,000 kg of concrete requires almost 75 liters of water to produce, and about another 20 liters for clean-up – washing out the concrete truck prior to filling it with the next batch of concrete. After extracting aggregates, there still remains a considerable amount of fine material (mostly smaller than 75 microns - #200 sieve) in the water, as well as dissolved materials. [Elchalakani and Elgaali, 2012]

1.1.2. Sawcutting/pavement grooving

Sawcutting joints in concrete slabs-on-grade, pavements and sidewalks also produces recycled fines – sawcutting joints in every kilometer of highway lane of concrete pavement produces a bit over 1,000 kg of fines. Grooving an airfield runway (cutting shallow grooved into the pavement, done as a part of new construction) can produce 500,000 kg. of fines. These operations generally occur once in the life of the concrete.

1.1.3. Diamond grinding

Diamond-grinding concrete pavement to restore ride quality also produces recycled concrete fines. The grinding of one kilometer-lane of pavement could produce 25,000 kg of fines. Given that pavements contain multiple lanes and extend for many kilometers, diamond-grinding can be a major source of concrete fines even though a pavement may only be diamond ground once in its functional life.

1.2. Need for recycling

At one time, water with concrete fines was allowed to sit in ponds so that the fines could settle out and then the water was discharged into local streams. The fines were then removed to a landfill. Over 60 years ago, however, it was recognized that this water had a high pH and discharge may need to be regulated. [Building, 1956] Today, most jurisdictions require that the water (after settling the solids out) be treated to reduce the pH before it can be discharged. Often fines also require treatment before they can be landfilled. In the U.S., the Environmental Protection Agency Water Quality Act, part 116, categorizes concrete wash out water as a hazardous substance. [Chini. 1996] The Environmental Protection Agency published recommendations for the recycling of concrete wash out water and also recommends recycling concrete aggregate if separation from the mortar matrix is feasible. [EPA 1987]

[1] University of Washington, Seattle, Washington
[2] Nichols Consulting Engineers, Reno, Nevada
[3] Emeritus, University of Washington, Seattle, Washington, Corresponding Author
[4] University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania

1.3. Limitations on recycling concrete fines into new concrete

These fines described above are a mixture of inert powder, hydrated cement particles, unhydrated cement and dissolved ions. Finely-ground particles of hydrated portland cement can have a significant accelerating effect on the hydration rate of portland cement concrete. [Mindess, et al., 2002, Su, 2002] This effect is believed to be due primarily to the hydrated cement particles acting as nucleation sites, facilitating the hydration reaction. Accelerating affects may also be due to increased pH [Kosmatka, et al, 2002] as well as the presence of calcium hydroxide and/or alkalis in the fines. Strength of the concrete, both early (3-day) and long-term (28-days) can also be effected. This effect, however, cannot easily be predicted based only on the amount of recycled fines in the water. At some levels of fines the strength will be higher than mixtures with no recycled fines while at other levels the strength will be lower. [Janssen, et al, 2012, Dufalla, et al, 2014]

DIN EN 1008 limits the recycled fines to 1 percent of the total aggregates, by mass. For a typical concrete mixture this limitation translates to about 11-15 percent fines by mass of the mixing water. Table A.1 in DIN EN 1008 shows that this level of fines would produce a mixing-water specific gravity of 1.06 to 1.08 Set time change is also limited to no more than 25% from the set time of a mixture made with de-ionized water.

ASTM C 1602-12 requires process water to not accelerate set time more than 60 minutes and to not delay set time more than 90 minutes. This specification also contains an optional provision that limits the total solids in the water to 5 percent by mass of the mixing water. Note 3 in ASTM 1602-12 indicates that this solids content corresponds to a specific gravity of the mixing water of about 1.03

Both specifications limit the strength effects to mixtures made with recycled fines in the mixing water to achieving no less than 90 percent of the control (no-fines mixing water) strength at seven days.

2. Laboratory mortar study

In 2012 the National Cooperative Highway Research Program IDEA program sponsored research to investigate the effects of recycled concrete fines on measurable properties of the mixing water as well as set-time, early (3-day) and long-term (28-day) strength. Details of the study are provided by Dufalla, et al, (2014) and are summarized below.

2.1. Recycled fines used

Recycled fines samples were obtained from both the states of Pennsylvania and Washington: three fines samples from concrete plant truck wash-out, two from pavement diamond-grinding and one from a pavement grooving job. All samples were obtained as slurries and dried for 3-5 days at 40°C to facilitate handling.

2.2. Cementitious materials

The cementitious materials used consisted of various combinations of Type I portland cement, ground-granulated blast furnace slag and Class F flyash. These are referred to as cement, slag and flyash in the following section.

The chemical analysis of the various cementitious materials were used to determine the percentage of CaO by mass in the total cementitious material (CaO%) as well as the ratio of CaO to Al_2O_3 + SiO_2 (CaO-ratio), also by mass.

2.3. Test mixtures

All mixtures were prepared with a w/cm of 0.42. When flyash was used, it was at either 10, 20 or 30% of total cementitious material, and slag (when used) was at 25, 37.5 or 50 percent of total cementitious material.

Recycled fines were used at levels of 0.0, 5.6, 10.6 and 15.1 percent fines in the total mixwater. The cementitious material was reduced by the amount of recycled fines added to each mixture to keep workability close to constant. This resulted in slight increases in w/cm with increasing fines contents.

Set times were determined and mortar cubes were prepared for testing at ages of 3 and 28 days. These ages were chosen for the strength tests as they are more useful for construction than the DIN EN 1008 and ASTM C 1602-12 7-day strengths.

2.4. Fines characterization

Measurements of the water-recycled fines solutions were made in order to characterize the fines in addition to just the total mass of fines in the water. Measurements were made for solutions ranging from 2.3 to 19.1 percent recycled concrete fines (in the fines-water blend) as well as in the mixwater described earlier for the mortar mixtures.

***2.4.1.** Conductivity*

Conductivity was measured to quantify the dissolved ions in the recycled concrete fines-water mixtures. Dissolved ions could affect the rate of hydration in a concrete mixture. [Mindess, et al, 2002] It was measured with a hand-held conductivity meter by placing a couple of drops of the recycled concrete fines-water solution into the sensor well of the meter. Units for the conductivity measurements was µSiemens/cm.

The conductivity increased linearly with increased fines, Figure 1, left, though different fines sources (represented by different symbols) showed different slopes.

***2.4.2.** pH*

Higher pH values can lead to accelerated reaction rates but possibly lower long-term strengths. [Kosmatka, et al, 2002] Measurement of pH was accomplished using a hand-held pH probe which could be immersed into the mixing cup while the recycled concrete fines and mixing water were being blended.

The measured pH was either constant or increased slightly with increased amounts of fines, Figure 1, right, for the levels of fines tested. Different fines sources (represented by different symbols) showed different pH values. This figure suggests that only a very small amount of recycled fines (less than 2 percent by mass) can significantly increase the pH of the mixwater.

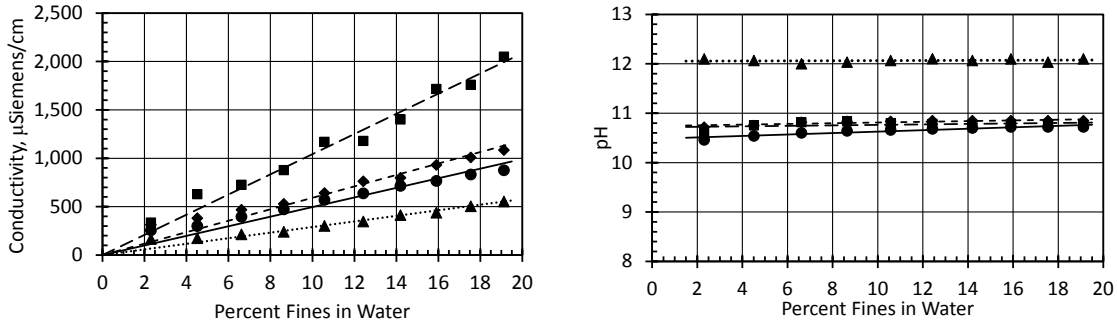


Figure 1. Conductivity (left) and pH (right) versus fines content for different concrete fines sources. [after Dufalla, et al, 2014]

3. Predictive equation development

Data from Dufalla, et al, 2014 were used to develop predictive equations to determine whether a given recycled fines water would produce acceptable concrete. Acceptable concrete was defined as concrete having a compressive strength of at least 90 percent of the control strength (concrete made with tap water) at an age of either 3 or 28 days. The standard error of the predictive equation was considered in the acceptance criteria

– the concrete had to be predicted to have a strength greater than 90 plus the standard error of the equation in terms of percent of the control strength.

3.1. Modifications to the dataset

The purpose of the predictive equations was to determine when the measured parameters for a given mixture would likely produce a concrete mixture with less than 90 percent of the control strength for that mixture. In some cases the strength results showed strength increasing up to an "optimal" fines amount and then decreasing. When this happened, the data prior to the optimal strength was removed from the full dataset for that fines-cementitious materials combination.

3.2. Parameters considered

Regression analysis of the various parameters measured showed that pH and conductivity were the most significant recycled fines characterization measurements. The range of pH values in the study was 9.0 to 12.1 and the range of conductivity values in the study was 207 to 1,554 µSiemens/cm. Of the cementitious materials parameters, the CaO% was found to most important for predicting the percent of the 3-day strength while the CaO-ratio was most important for predicting the relative 28-day strength. The range in CaO% values in the study was 44.4 to 62.0 and the range of CaO-ratio was 1.79 to 2.59. Strength values were normalized to the zero-fines control strength for each cementitious combination. A non-linear regression program was used for the analysis. The resulting predictive equations are presented in the next section.

3.3. Predictive equation for 3-day strength

The predictive equation for the percent of the 3-day control strength is given in Equation 1:

$$\% \text{ 3-day} = -0.0108*(\exp(\text{pH})/\text{cond})+2{,}222/\text{cond}+0.3752*\text{CaO}\%+78.1 \quad (1)$$

where % 3-day is the percent of the 3-day control strength,
pH is the pH measured in the recycled concrete fines-water solution,
cond is the measured conductivity, µSiemens/cm, and
CaO% is the percent of CaO in the combined cementitious materials in the mixture.

The standard error of the prediction was 9.1 percent of the 3-day control strength. This is fairly high and means that a prediction of 99.1 percent of the 3-day control strength would be necessary to be assured of meeting a 90 percent control strength with 84% confidence – one-σ level (a one-sided confidence interval is used as over-strength concrete is not a problem).

Figure 2 (left) shows Equation 1 presented for a range of CaO% values. The curves represent 90 percent of the 3-day control strength at a 90% confidence level (1.28-σ level). When the pH and conductivity of the recycled concrete waste fines solution plots to the left of the appropriate CAO% curve, there would be at least 90% chance that the mixture would achieve at least 90 percent of the 3-day control strength.

The curves in Figure 2 (left) are plotting so far to the left in the graph because the standard error for the 3-day strength prediction was quite high. Curves for 90 percent of 3-day control strength at 85% confidence (1.04-σ level) are shown in Figure 2 (right).

3.4. Predictive equation for 28-day strength.

The predictive equation for the percent of the 28-day control strength is given in Equation 2:

$$\% \text{ 28-day} = -.00001516*\exp(\text{pH})+2{,}897/\text{cond}+4.128*\text{CaO-ratio}+86.4 \quad (2)$$

where % 28-day is the percent of the 28-day control strength,
CaO-ratio is the ratio of the CaO to the Al_2O_3 + SiO_2 in the combined cementitious materials in the mixture.

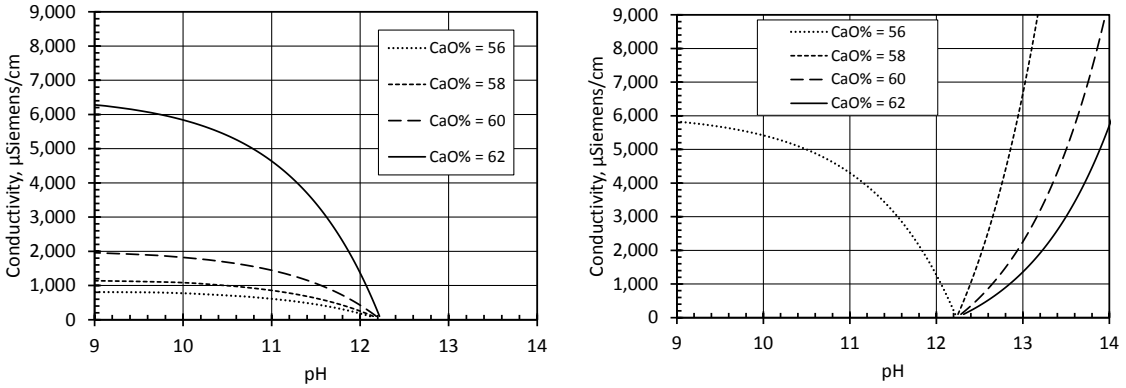


Figure 2. Prediction curves for 90 percent of 3-day strength at 90% (left) and 85% (right) confidence.

The standard error of the predicted 28-day percent of control strength was 3.3. Curves for 90 percent of the 28-day control strength, at a 90% confidence level, are presented in Figure 3. When the measured pH and conductivity for the recycled concrete fines water plots to the left of the curve representing the CaO-ratio for the particular concrete mixture, the concrete with the recycled concrete fines in the mixing water should achieve at least 90 percent of strength of a no-recycled-fines control mixture. Because the standard error for this prediction was much better than was found for the percent 3-day strength, only 90%-confidence curves are presented.

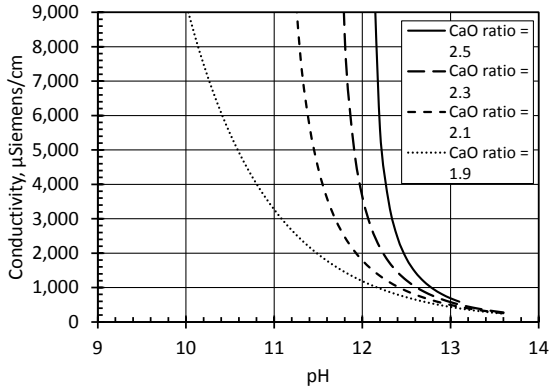


Figure 3. Prediction curves for 90 percent of 28-day strength at 90% confidence.

4. Concrete sampling and testing program

Concrete testing to evaluate the usefulness of the predictive equations was conducted in two phases. First, a recycled water circulation system was modeled in the laboratory. After verification that the recycled water sampling system worked correctly in the lab, it was modified for use at a ready-mix concrete plant. The following sections describe the equipment and procedures used for the sampling program.

4.1. Instrumentation

An upside-down U-shaped sensor assembly for measuring pH and conductivity of the concrete mix water made from PVC pipe, with with a submersible pump to force mixwater past the sensor probes. PVC T-fittings were adapted to fit the pH and conductivity probes. Below the final T-fitting and probe the tubing diameter was

reduced to assist with reducing turbulence as well as air bubbles in the large-diameter section containing the T-fittings and sensors. The electrical leads for the sensors were connected to respective read-out devices.

4.2. Mixing water

4.2.1. *Water for laboratory concrete*

Mixing water for the laboratory concrete testing was prepared using „blind“ sampling of multiple recycled fines sources used for the mortar testing program. Two separate water blends were prepared (in addition to a control mixture with no recycled fines).

4.2.2. *Ready-mix concrete water*

Sampling was performed at the Stoneway Concrete plant on Houser Way in Renton, WA. This plant maintains two separate sources of water: „pond” water, which is collected surface run-off water (mostly rainfall) from the concrete plant site and buildings, and „recycled” water, which is water obtained from washing out ready-mix concrete trucks after the aggregate is extracted for re-use. The recycled water is maintained in a circulation system to keep particles suspended.

At the ready-mix plant, concrete batches are usually prepared using a mixture of pond and recycled water. For this project, three separate batches of the same concrete mixture proportions were sampled. One batch was prepared using 100% pond water, one was prepared using 100% recycled water and a third batch was prepared using a blend of both pond and recycled water.

4.3. Concrete sampling

4.3.1. *Laboratory concrete*

The laboratory sampling procedure consisted of placing a recycled concrete fines mixtures into a sump and starting the submersible pump. Once the in-line sensor readings stabilized the readings were recorded and a tap was opened to obtain water for preparing a concrete mixture. Concrete cylinders for determining 3- and 28-day compression strengths were prepared. The procedure was repeated for the second recycled concrete fines blend. A control mixture using tap water was also prepared.

4.3.2. *Ready-mix concrete*

At the ready-mix concrete plant the sensor assembly was suspended in the mix-water weigh hopper located above the concrete mixer. Prior to mixing a batch of concrete, water is added to the weigh hopper until the correct amount of water for the next batch of concrete is reached. When a concrete batch was being sampled for this research, readings from the sensor readouts were manually recorded. The water was then discharged into the concrete mixer as part of the regular concrete batching process.

Concrete was sampled on four separate days (5/20/2014, 9/16/2014, 10/17/2014 and 11/7/2014). The mixture sampled on 5/20/2014 and 9/16/2014 had control strengths of 20.8 MPa at 3-days and 44.1 MPa at 28-days. A different concrete mixture was sampled on 10/17/2014 and 11/7/2014, which had control strengths of 23.2 MPa at 3-days and 50.2 MPa at 28-days. (values provided by the concrete producer).

4.4. Results

A summary of the test results is presented in Table 1. Control strength values are included for comparison purposes. In addition to the measurements shown in Table 1, specific gravity values for the water in the recycled water recirculation system were obtained from the plant operator on 9/16/2014, 10/17/2014 and 11/7/2014. These values were 1.062, 1.078 and 1.040, respectively.

Table 1 Concrete results.

Sampling ID	Water Description	CaO%	CaO-ratio	pH	Cond. µSiem./cm	3-day Str., MPa	28-day Str., MPa
Lab Concrete	Tap water	53.1	2.21	-	-	**27.7**	**41.8**
	Blend 1	53.1	2.21	11.27	1,184	29.5	43.9
	Blend 2	53.1	2.21	11.14	680	30.3	42.8
Ready-mix 5/20/2014	Control	60.6	2.28	-	-	**20.8**	**44.1**
	Pond	60.6	2.28	9.98	200	22.1	49.0
	Blend	60.6	2.28	11.68	5,350	21.6	45.6
	100% Rec.	60.6	2.28	12.57	7,710	23.8	46.1
Ready-mix 9/16/2014	Control	60.7	2.29	-	-	**20.8**	**44.1**
	Pond	60.7	2.29	12.11	240	22.3	45.0
	Blend	60.7	2.29	12.59	5,620	20.4	36.1
	100% Rec.	60.7	2.29	12.67	8,440	25.1	42.0
Ready-mix 10/17/2014	Control	61.7	2.38	-	-	**23.2**	**50.2**
	Pond	61.7	2.38	10.84	200	25.4	46.3
	Blend	61.7	2.38	11.82	2,990	27.4	47.4
	100% Rec.	61.7	2.38	12.45	4,360	28.5	48.5
Ready-mix 11/7/2014	Control	61.7	2.38	-	-	**23.2**	**50.2**
	Pond	61.7	2.38	10.28	170	27.3	54.4
	Blend	61.7	2.38	11.08	2,150	27.4	54.5
	100% Rec.	61.7	2.38	12.38	3,800	25.6	50.5

Though the 5/20/2014 and 9/16/2014 mixtures had the same proportions, slight changes in the slag chemistry resulted in slight differences in CaO% and CaO-ratio.

On the 10/17/2014 and 11/7/2014 sampling dates actual water samples were obtained from the weigh-hopper at the same time that the pH and conductivity readings were taken. These samples were used to determine the percentage of solids in the mix-water by oven-drying. The values are presented in Table 2.

Table 2 Solids as percent by mass of mix-water.

Sampling Date	Pond	Blend	100% Recycled
10/17/2014	0.0	4.4	13.0
11/7/2014	0.0	5.5	11.1

It should be noted that the values shown in Table 2 represent the precision of the measurements. Though the pond water is listed as having 0.0 percent, there was a visible film on the sides of the evaporation containers for these samples.

5. Analysis of results

The results are analyzed in the following sections. Graphs as in Section 3 have been prepared for each set of mixture proportions (CaO% or CaO-ratio), and the datapoints (pH and conductivity) are plotted on each graph. Solid symbols are used for actual strengths that met the “90 percent of control strength” criterion on each graph and hollow symbols are used for mixtures that failed the criterion. Points that plotted to the left of the curve are predicted to be acceptable while points plotting to the right of the curve are predicted to have a strength less than 90 percent of the control strength.

5.1. Laboratory concrete

The laboratory simulation concrete mixtures are shown in Figures 4 left (3-day strengths) and 4 right (28-day strengths).

Though both mixtures met the actual 90-percent 3-day strength criteria, they are predicted to fail at 90% confidence (plotted to the right of the 90% confidence curve) and one is predicted to fail at 85% confidence (one plotted to the right of the 85% confidence curve while the other plotted to the left of it). Note – the large difference between the actual 90-percent strength prediction and the 85% and 90% confidence predictions is due to the rather large standard error in the 3-day strength prediction.

The 28-day prediction performed much better, with both mixtures predicted to meet the 90-percent strength criteria (which they actually did).

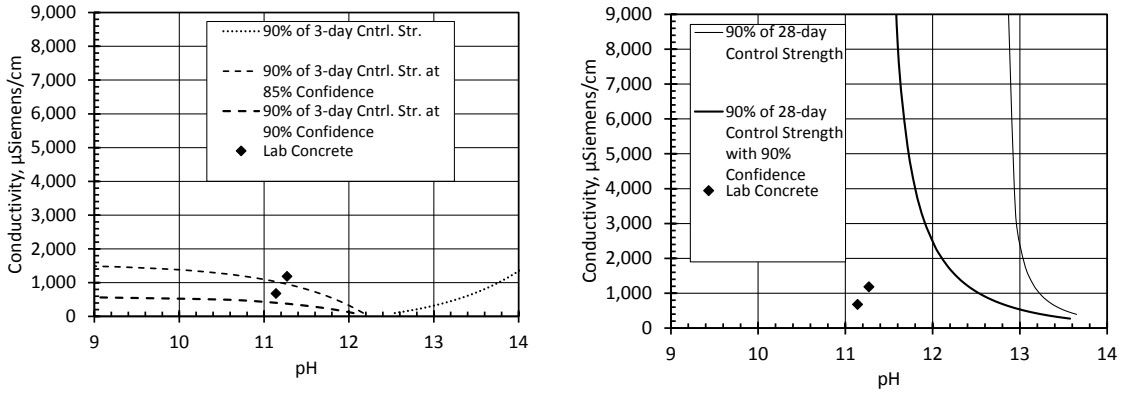


Figure 4. Strength graphs for laboratory concrete:
3-day strength (CaO% = 53.1), left, and 28-day strength (CaO-ratio = 2.21), right.

5.2. Ready-mix concrete sampling on 5/20/2014 and 9/16/2014

The mixtures sampled on 5/20/2014 and 9/16/2014 are plotted in Figure 5, left for 3-day strength criteria and Figure 5, right for 28-day strength criteria. Only the "Pond" mixtures (lowest conductivity values) were predicted to achieve 90 percent 3-day strength at 90% confidence while the other mixtures satisfied the prediction at 85% confidence. All mixtures actually achieved at least 90 percent of the control 3-day strength. Note – though the CaO% and CaO-ratio values for these two sampling days were slightly different, they are included in the same graphs.

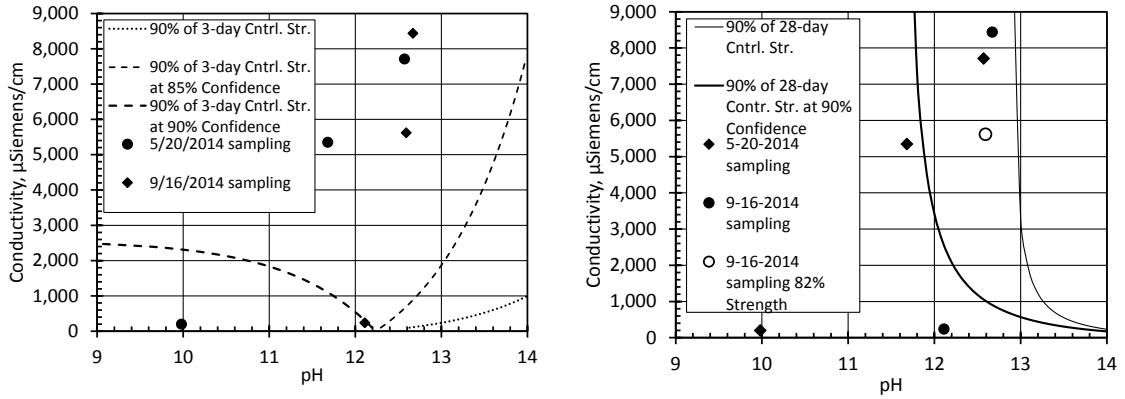


Figure 5. Strength graphs for 5/20/14 and 9/16/14 sampling:
3-day strength (CaO% = 60.6), left, and 28-day strength (CaO-ratio = 2.28), right.

At 28-days, half of the mixtures (those with the highest pH values) did not meet the 90 percent strength prediction at 90% confidence while the other half did. One of the mixtures that did not meet the strength prediction only achieved 82% of the control strength in actual testing (indicated as an open symbol) while the other two did (solid symbols). All three mixtures predicted to achieve 90% strength actually did so.

5.3. Ready-mix concrete sampling on 10/17/2014 and 11/7/2014
The mixtures samples on 10/17/2014 and 11/7/2014 are plotted in Figure 6, left, for 3-day strength criteria and Figure 6, right, for 28-day strength criteria.

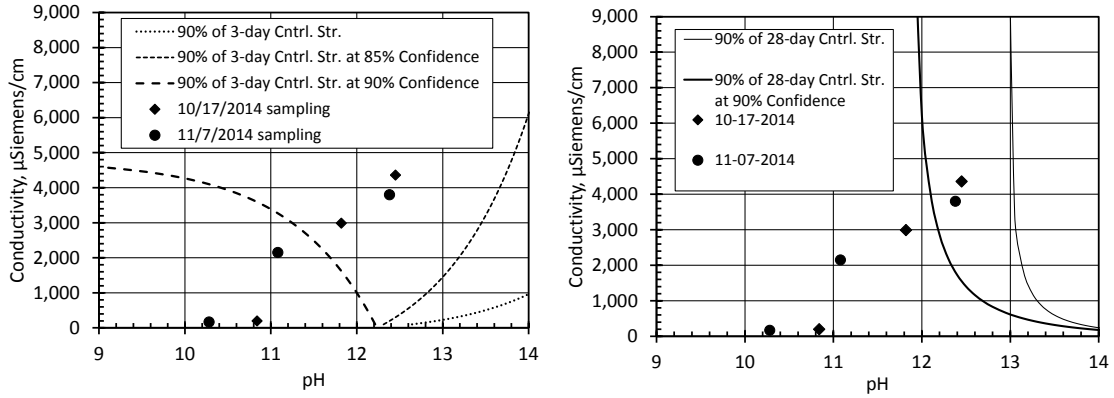


Figure 6. Strength graphs for 5/20/14 and 9/16/14 sampling:
3-day strength (CaO% = 61.7), left, and 28-day strength (CaO-ratio = 2.38), right.

All of the 3-day strength predictions were acceptable at 85% confidence while only the three mixtures with the lowest pH and conductivity readings were predicted to be acceptable at 90% confidence. All six mixtures actually tasted above 90 percent of the 3-day control strength.

For the 28-day testing, only the two mixtures with the highest pH readings were predicted to not meet the 90 percent strength criterion. The remaining four mixtures were predicted to meet the 90 percent strength criterion and all six mixtures actually achieved at least 90 percent of the control strength when tested.

6. Discussion

The accuracy of the predictive equations as well as strengths and weakness of the models are discussed in the following sections.

6.1. Strengths at 3 Days

The predictive accuracy of the model for achieving at least 90 percent of the 3-day compressive strength is illustrated in Table 3. The model was correct at an 85% level of confidence for all mixtures except one. At a 90% confidence level the prediction was incorrect (False Negative) for 9 of the 14 mixtures. The prediction for 3-day strength is poor, but it should be noted that the incorrect predictions were all False Negative – that is, the prediction was that the concrete would not achieve 90 percent of the control strength at 90% confidence whereas 90 percent of the 3-day control strength was always met. One problem with the 3-day predictive model is that there was a lot of scatter. The standard error of the strength prediction was almost 10 percent.

6.2. Strengths at 28 Days

The predictive accuracy of the model for achieving at least 90 percent of the 28-day compressive strength is illustrated in Table 4. Ten of the 14 predictions were correct (nine predictions that the concrete would achieve at least 90 percent of the control strength and one prediction that it wouldn't). Four of the predictions were False Negatives; incorrectly predicting that the concrete would not achieve 90 percent of the control strength. All of the False Negatives occurred at the highest pH values.

6.3. Limitations of Predictive Models

The predictive models presented in Section 3 are based on data developed in NCHRP-IDEA Project 166 [Dufalla, et al, 2014] that has a range of pH values from 9.0 to 12.1

and a range of conductivity values from 207 to 1,554 µSiemens/cm. The actual pH measurements made at the concrete batch plant ranged from 9.98 to 12.67 and the conductivity measurements ranged from 200 to 8,440 µSiemens/cm. In many cases the models were operating as extrapolations rather than interpolations. All of the False Negatives for the 28-day model occurred when pH values were outside of the original data range as did most of the False Negatives for the 3-day model. Additional data at higher pH and conductivity values is needed to produce a more robust model. It should be pointed out that the 40°C drying utilized when the original data was developed may have promoted reaction of some of the ions originally dissolved in the various recycled concrete fines sources, resulting in lower conductivities and possibly lower pH values.

Table 3 Prediction accuracy for 3-day acceptance model.

pH	Cond	85% Confidence	90% Confidence
9.98	200	Positive	Positive
10.28	170	Positive	Positive
10.84	200	Positive	Positive
11.08	2,150	Positive	Positive
11.14	680	Positive	False Negative
11.27	1,184	False Negative	False Negative
11.68	5,350	Positive	False Negative
11.82	2,990	Positive	False Negative
12.11	240	Positive	Positive
12.38	3,800	Positive	False Negative
12.45	4,360	Positive	False Negative
12.57	7,710	Positive	False Negative
12.59	5,620	Positive	False Negative
12.67	8,440	Positive	False Negative

Table 4 Prediction accuracy for 28-day acceptance model.

pH	Conductivity	90% Confidence Prediction
9.98	200	Positive
10.28	170	Positive
10.84	200	Positive
11.08	2,150	Positive
11.14	680	Positive
11.27	1,184	Positive
11.68	5,350	Positive
11.82	2,990	Positive
12.11	240	Positive
12.38	3,800	False Negative
12.45	4,360	False Negative
12.57	7,710	False Negative
12.59	5,620	Negative
12.67	8,440	False Negative

One especially positive note with respective to the predictive models is that the single mixture that failed to achieve 90 percent strength criterion (9/16/2014) sampling, a mixture made with a blend of Pond and Recycled water, was correctly predicted through the pH and conductivity readings. Though it achieved less than 90 percent of

the control strength, the recycled fines level for this mixture (a blend of Pond and Recycled water) met both DIN and ASTM requirements for the amount of fines.

7. Conclusions and Recommendations

7.1. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the work described in this paper:

1. Concrete can be produced at a ready-mix concrete plant using water containing recycled concrete fines at or near the 1% of fines by aggregate mass limit provided by DIN EN 1008 and considerably higher than the optional 5% of fines in the mixing water listed in the optional provisions in ASTM C1602, and still achieve acceptable strength. Table 5 lists the mixtures from this study for which the fines contents were known (or could be calculated from mixing-water specific gravity data).

The only mixture to not to achieve at least 90 percent of the 28-day control strength probably had a fines content of less than 5% by mass of the mixing water (and significantly less than 1% by mass of the aggregate in the concrete mixture) , as it was a blend of Recycled and Pond water from the 9/16/2014 sampling. This mixture had a fairly high pH but a significantly lower conductivity than the 100% Recycled water mixture from that sampling day.

2. Fines content (closely related to Specific Gravity of the recycled water according to ASTM C1603) may not be the best method to predict whether or not water containing recycled concrete fines will produce acceptable strength. As pointed out above, the blended water from the 9/16/2014 sampling did not produce acceptable strength though it was below 5% fines (and significantly below 1% by mass of the aggregate in the concrete mixture). This water had very high pH (second highest measured in the study). The predictive equation presented as Equation 3.2 suggests that pH has a negative influence on 28-day strength while conductivity has a positive effect. The pH of the mixing water should be considered when evaluating the effects of water containing recycled concrete fines on concrete strength.

Table 5 Fines contents and percent 28-day strengths.

Sampling Date	Percent Solids % by mass water	Percent Solids % by mass agg.	Percent 28-day Strength
9/16/2014	9.5*	0.73	95
10/17/2014	4.4	0.35	95
10/17/2014	13.0	1.03	97
11/7/2014	5.5	0.46	109
11/7/2014	11.1	0.88	101

* calculated from measured specific gravity using equation from ASTM C1602, section 7.2.2

3. None of the mixtures sampled had 3-day compressive strengths that were less than 90 percent of the control strength. In fact, in every case but one the measured 3-day concrete strength was higher than the corresponding control strength. (the one mixture that did not exceed the corresponding control strength achieved 98 percent of the control strength). The use of recycled concrete fines in mixing water should not be a concern for early strength.

4. Conductivity and pH can be easily measured with in-line sensors in the recycled water system at ready-mix concrete plants to provide improved information which would allow greater utilization of recycled concrete fines in concrete mixtures.

5. The strength performance prediction is very sensitive to the CaO% and CAO-ratios of the cementitious materials in the concrete mixtures, Figure 2.

7.2. Recommendations

The predictions developed in this study had higher than desirable variability – especially the prediction for the probability of achieving 90 percent of the 3-day control strength. Also, the range of conductivity values used to develop the predictive equations was significantly exceeded by conductivities measured at a concrete ready-mix plant. Additional data should be collected to allow better predictive models to be developed, and especially so that the amount of extrapolation in the predictive models can be reduced (or preferably eliminated).

Concrete plant operators should consider monitoring the pH of their recycled water systems, as the only under-strength results were obtained for water that had very high pH and moderate conductivity, even though the fines were within both DIN and ASTM requirements. These measurements will help to better predict possible detrimental effects of high-fines water, especially if the concrete truck wash-out water is augmented with recycled fines from sawcutting and/or pavement diamond-grinding operations.

References

Building Research Station 1956. Analysis of water encountered in construction, Digest 90 London, July.

Chini, A.R. and W.J. Mbwambo. 1996. “Environmentally Friendly Solutions for the Disposal of concrete Wash Water from Ready Mixed Operations”, CIB W89 International Conference Proceedings, Beijing, China, October 21-24.

Dufalla, N., J.M. Vandenbossche and D.J. Janssen. 2014. “Guidelines for Use of Waste Concrete Fines”, *Final Report - National Cooperative Highway Research Program IDEA: Project No. 166*, National Cooperative Highway Research Program, Washington, D.C.

Elchalakani, M. and E. Elgaali. 2012. “Sustainable Concrete made of Construction and Demolition Wastes using Recycled Waste Water in UAE”, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 10, pp110-125.

Environmental Protection Agency (EPA). 1987. “Designation and Reportable Quantities of Hazardous Substances Under the Federal Water Pollution Control Act”, *Clean Water Act*, *part 116*.

Janssen, D., N. Connolly, E. Hanson, N. Dufalla, and J. Vandenbossche. 2012. “Characterizing Recycled Concrete Fines for Re-use in Concrete Mixtures”, *Ibausil – 18. Internationale Baustofftagung*, Vol. 2, Paper No. 3.29, pp. 1074-1081.

Kosmatka, S. H., Kerkhoff, B., Panarese, W. C. 2002. *Design and Control of Concrete Mixtures*. Portland Cement Association, Skokie, IL.

Mindess, S., J.F. Young, and D. Darwin. 2002. *Concrete*, Second Edition, Prentice Hall, p. 186.

Su, N. 2002. “Effect of wash water and underground water on properties of concrete”, *Cement and Concrete Research*, 32, No. 5, 777.

Corresponding Author:

Dr. Donald Janssen dnjan@msn.com
5720 36th Ave NE
Seattle, WA USA 98105

Wolfgang Brameshuber

Kurzfasern und Textilbeton - Neue Erkenntnisse

1. Einführung

Die Stahlbetonbauweise wird geprägt durch die in vielen Anwendungsfällen notwendige Mindestdicke von Bauteilen, da die Stahlbewehrung über eine ausreichend starke Betondeckung geschützt werden muss. Bauteile mit Abmessungen von mindestens 150 mm Dicke sind daher durchaus völlig gebräuchlich. Durch eine Ausbildung räumlicher Tragwerke – wie bei Stahl und Aluminium bereits bekannt – könnte auch ein Beton extrem dünn ausgebildet werden, wenn alternative Bewehrungselemente wie z. B. AR-Glas-, Carbon- oder Kunststofffasern oder -textilien eingesetzt würden. Über den derzeitigen Stand auf dem Sektor der Kurzfasern – hier aus der Sicht von Anwendungszulassungen – und des textilbewehrten Betons soll in diesem Beitrag kurz berichtet werden.

2. Kunststofffasern

Die Verwendung von Kunststofffasern ist begründet in drei möglichen Anwendungsbereichen: Reduzierung der Schrumpfrissbildung in jungem Alter, Verbesserung des Brandverhaltens und Ansatz der Zugfestigkeit in der Bemessung (statische Wirksamkeit.). Während zur Verbesserung des Brandverhaltens im Allgemeinen Polypropylenfasern als Mikrofasern zum Einsatz kommen, handelt es sich bei den Fasern zur Verbesserung der Frühschwindrissbildung und der statischen Wirksamkeit meist um Makrofasern aus den unterschiedlichsten Kunststoffen. Und hier liegt letztendlich auch die Schwierigkeit bei der Erarbeitung von Kriterien im Rahmen von Anwendungszulassungen. Die DIN EN 14889-2 nach dem derzeitigen Stand unterscheidet nicht nach der Kunststoffart, obwohl das Verhalten davon extrem abhängig ist. Die Verminderung der Schrumpfrissbildung lässt sich im Allgemeinen für nahezu jede Faser nachweisen – dies geschieht durch Vergleichsuntersuchungen im Windkanal [Wis73] an Betonen mit und ohne Fasern. Bei der statischen Wirksamkeit allerdings sind im Vergleich zu Stahlfasern einige Parameter mehr zu beachten. Selbst

bei Innenbauteilen sind Bauteiltemperaturen bis zu 40 °C zu beachten, für Außenbauteile bis zu 80 °C. Nicht jeder Kunststoff eignet sich für solche Temperaturen. In Zulassungen wurde daher zunächst auf der sicheren Seite liegend lediglich für Innenbauteile die Zugtrageigenschaft und das Verbundverhalten der Einzelfasern bis zu einer Temperatur von 60 °C untersucht.

Bild 1 zeigt die für diese Ausziehversuche verwendete Versuchstechnik, Bild 2 an einer PE-Faser ermittelte Last-Ausziehwegkurven in Abhängigkeit der Prüftemperatur. Die Fasern werden in einem Feinbeton einbetoniert, anschließend wird das freie Ende mit einem Epoxidharzklötzchen versehen, um die Faser greifen zu können. Die Probe wird dann in einen entsprechenden Prüfrahmen eingebaut und die Faser aus dem Beton herausgezogen. Im vorliegenden Fall ergab sich ein erkennbarer Einfluss der Temperatur auf die maximale Ausziehkraft insofern, dass mit steigender Temperatur die Maximallast sank und die Verformung zunahm.

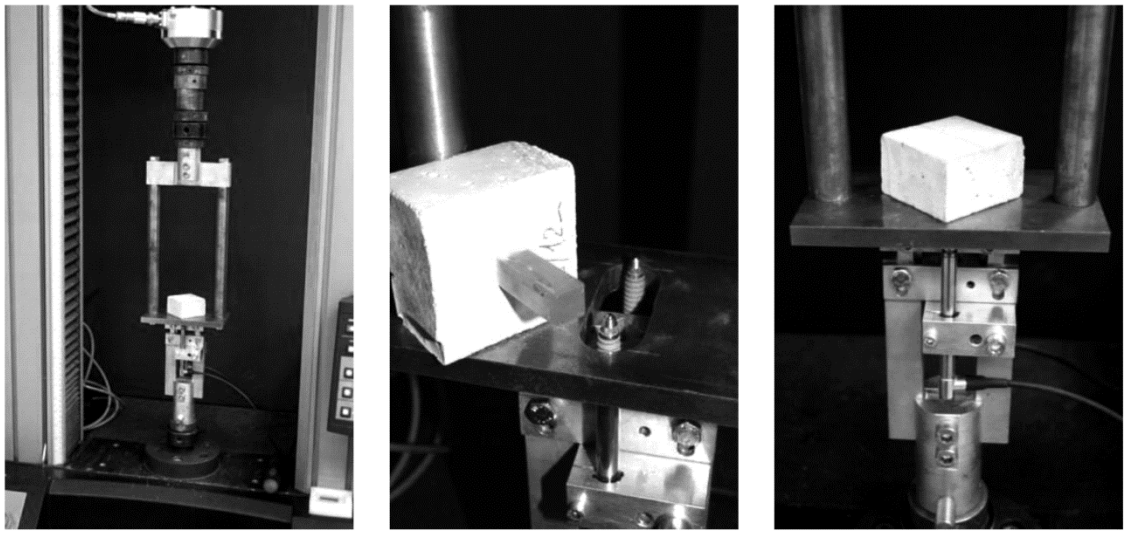


Bild 1: Untersuchungen zum Haftverbund von Kurzfasern

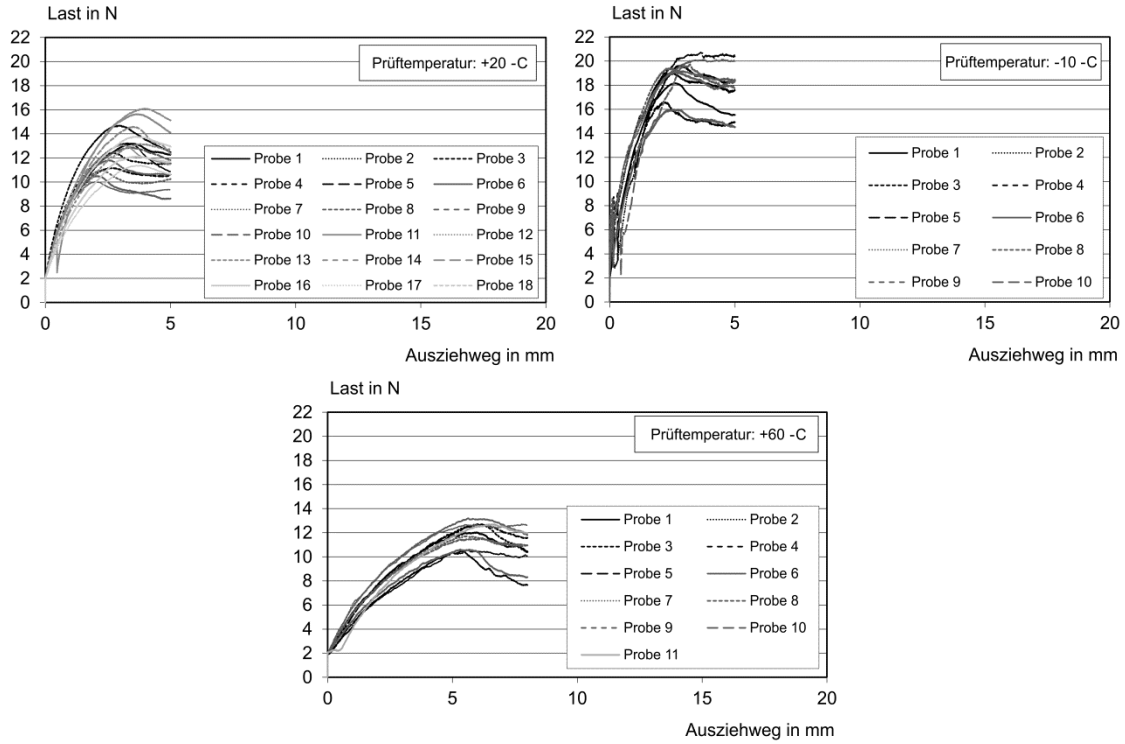


Bild 2: Last-Ausziehwegkurven von Kunststofffasern in Abhängigkeit von der Prüftemperatur

Neben diesen Kurzzeiteigenschaften ist bei organischen Werkstoffen auch das Verhalten unter ständiger Last von großem Interesse. In Abhängigkeit der Prüftemperatur wurde daher auch an Einzelfasern der Dauerstandbeiwert bei Zugbeanspruchung und im Verbund zum Beton ermittelt. In Abhängigkeit von Faserart und Kunststofftyp gelang es zum Teil insbesondere bei den höheren Temperaturen nicht, einen für die Bemessung auswertbaren Dauerstandbeiwert anzugeben. Da zusätzlich umstritten ist, inwiefern von Versuchen an Einzelfasern auf das Tragverhalten im gerissenen Querschnitt von Faserbetonbauteilen geschlossen werden kann, wurde das Untersuchungsprogramm zur statischen Wirksamkeit auf den reinen Biegezugversuch zurückgesetzt. Das Dauerstandverhalten muss nun im Rahmen von Anwendungszulassungen für ausgewählte Bauteile festgestellt werden.

3. Stahlfasern für Tübbings

Der maschinelle Vortrieb für Tunnelbauwerke des Straßen- und Eisenbahnverkehrs wie auch der Abwasserentsorgung hat den konventionellen Tunnelbau z. T. ersetzt. Damit werden immer mehr unterirdische Anlagen in Fertigbauweise erstellt. Vorteil

dieser Bauweise ist die gleichbleibende Qualität der Fertigteile. Für den Einsatz von Stahlfasern als Ersatz sprechen zwei wesentliche Aspekte: Die Herstellung und der Einbau von Stahlbewehrung für Tübbings ist kostenintensiv, und insbesondere die Spaltzugkräfte im Profilbereich aus dem Vortrieb können von Stahlfasern wirksamer verteilt werden. Weiterhin ist in Böden mit extrem stahlkorrosivem Grundwasser häufig eine Zugbeanspruchung lediglich für den Zeitraum des Vortriebs mittels Bewehrung abzudecken, während im Betrieb meist eine reine Druckbeanspruchung zu erwarten ist. Einzig entlang der Längsfuge müssen manchmal noch Zugspannungen aufgenommen werden. Korrodierende Stahlfasern üben jedoch auf den Beton keinen Sprengdruck auf, wie dieser bei konventioneller Bewehrung entsteht. Spätere Schäden aus Korrosion der Bewehrung können daher dann nicht entstehen. Insofern ist es konsequent, sich mit dem Thema Stahlfasern für Tübbingbetone zu befassen.

Ziel einer Entwicklungsarbeit war es, die Auswirkungen der traditionellen Herstellmethode von Tübbings auf die Orientierung der Fasern im Bauteil und damit auf die anzusetzenden Zugtrageigenschaften festzustellen. Dazu wurden zwei Tübbings mit Stahlfasern hergestellt und anschließend aus diesen Bauteilen entsprechende Probekörper gewonnen, die dann mechanisch und bruchmechanisch untersucht wurden. An repräsentativen Querschnitten wurden zusätzlich optische Untersuchungen zur Faserorientierung vorgenommen.

Bild 3 zeigt den Probenahmeplan, bestehend aus Biegebalken und Würfeln. Zur Prüfung der Auswirkung der Faserorientierung auf die Zugtragfähigkeit wurden einige der Würfel mit unterschiedlicher Ausrichtung für die sogenannte Keilspaltprüfung vorbereitet. Bild 4 zeigt einen solchen Keilspaltversuch, Bild 5 links das Ergebnis von Prüfungen an Keilspaltproben an gesondert hergestellten Würfeln, Bild 5 rechts an Probekörpern aus der Nähe der Biegebalken in der Mitte der Tübbings. Bei dem Tübbing der Serie A kam es wegen technischer Probleme zu einer Betonierunterbrechung, der Tübbing der Serie B wurde kontinuierlich durchbetoniert. Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass die an gesondert hergestellten Probekörpern festgestellten Parameter infolge der beim Verdichten eher günstigen Anordnung der Fasern deutlich günstiger sind als die an den Proben aus dem Tübbing, wobei auch deutlich wird, dass die Betonierunterbrechung einen erheblichen Einfluss auf die Faserorientierung hat.

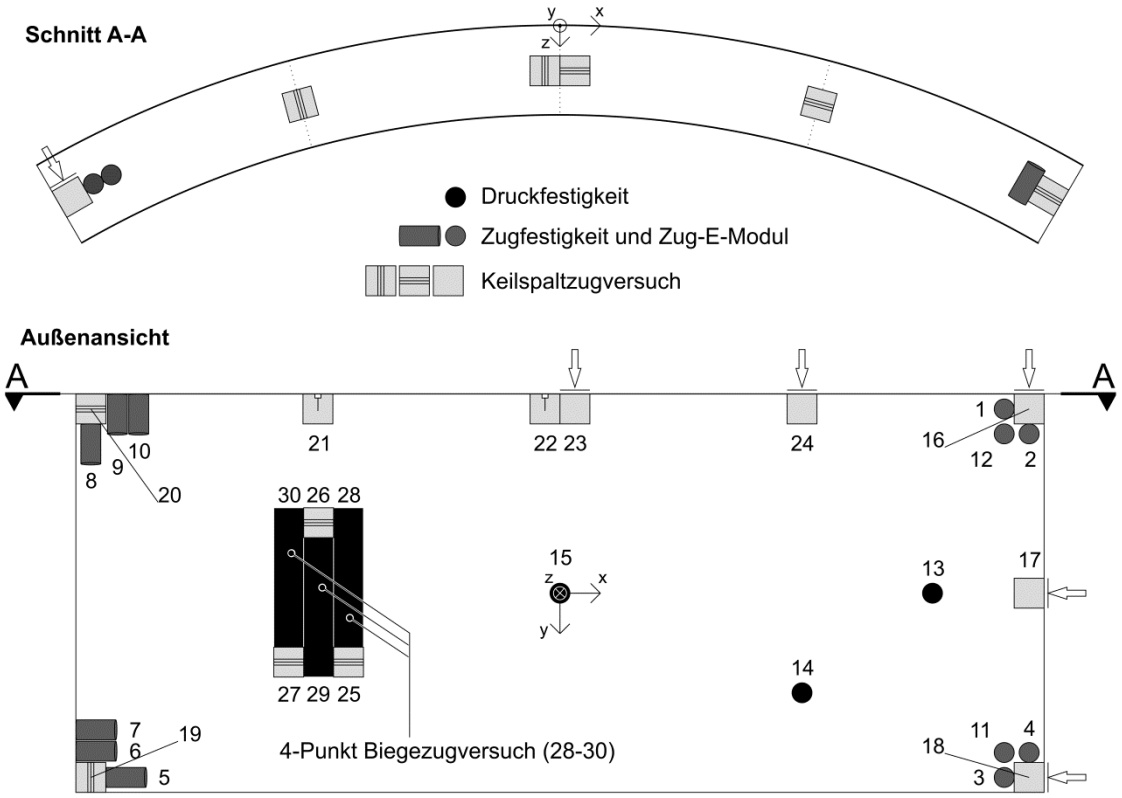


Bild 3: Probenahmeplan zur Bestimmung mechanischer/bruchmechanischer Kennwerte

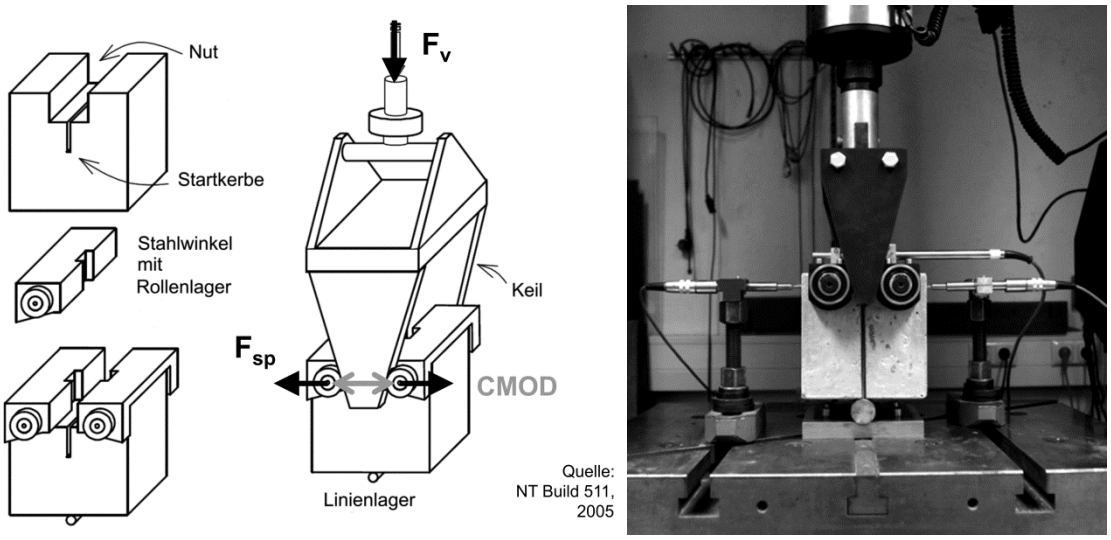
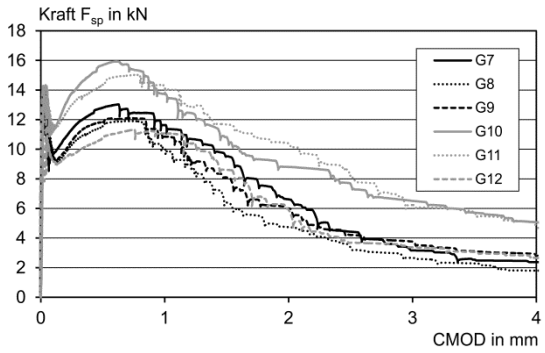
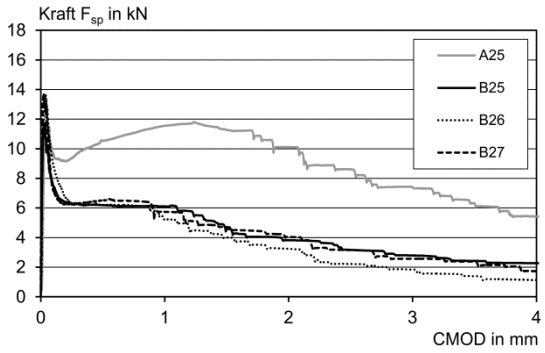


Bild 4: Keilspaltversuch zur Ermittlung der Anistropie von Faserbeton im Bauteil



Ergebnisse Serie G



Ergebnisse Serie A und B mittig

Bild 5: Kraft-Rissöffnungsdiagramme im Keilspaltversuch an gesondert hergestellten Probekörpern (G) und Proben aus zwei Tübbings (Serien A und B)

In den Bildern 6 und 7 sind erste Ergebnisse der Auswertungen der Abhängigkeit von Kennwerten (hier die Bruchenergie) aus den optischen Untersuchungen an Querschnitten dargestellt. Bild 6 macht deutlich, dass die Bruchenergie eindeutig abhängig ist von dem sogenannten effektiven Faserabstand, der gemäß Glg. (1) wie folgt definiert ist:

$$s = 5 \cdot d_f \cdot \eta_v \sqrt{\pi / (\eta_{\varphi exp} \cdot V_{fexp})} \qquad \text{Glg. (1)}$$

d_f = Faserdurchmesser

η_φ = Orientierungsbeiwert (2D = 0,79; 3D = 0,67)

η_v = Verteilungsbeiwert

v_f = Fasergehalt

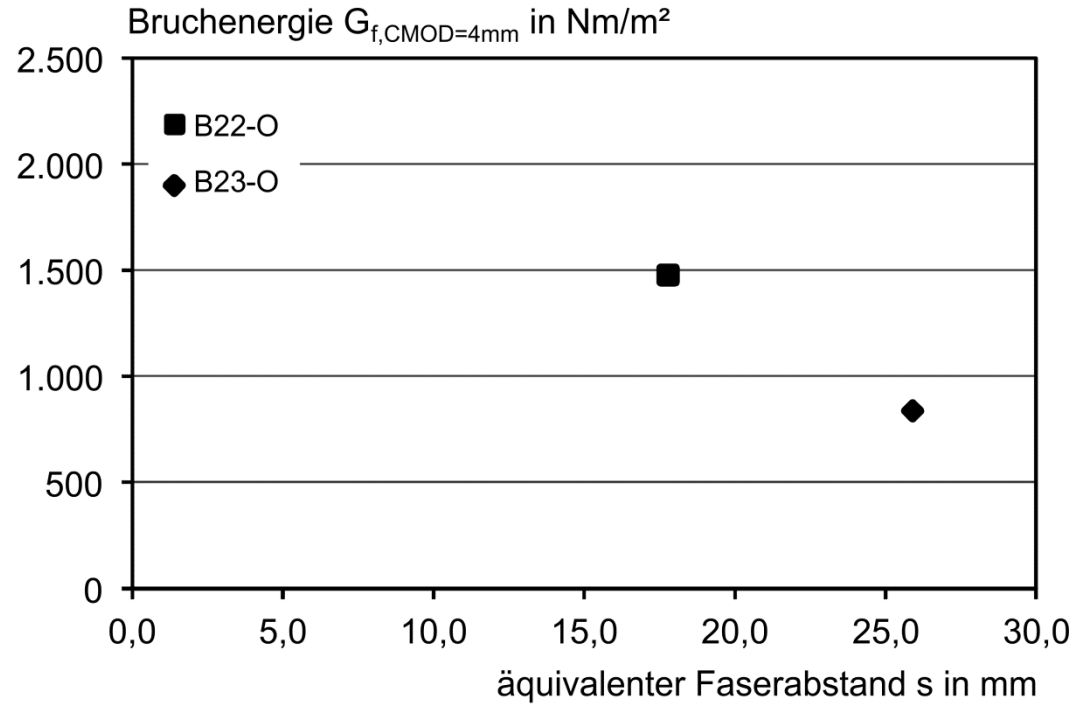


Bild 6: Bruchenergie in Abhängigkeit des effektiven Faserabstands

Der Orientierungsbeiwert wurde im Einzelfall experimentell ermittelt, genauso wie der Verteilungsbeiwert und der Fasergehalt [Sch83].

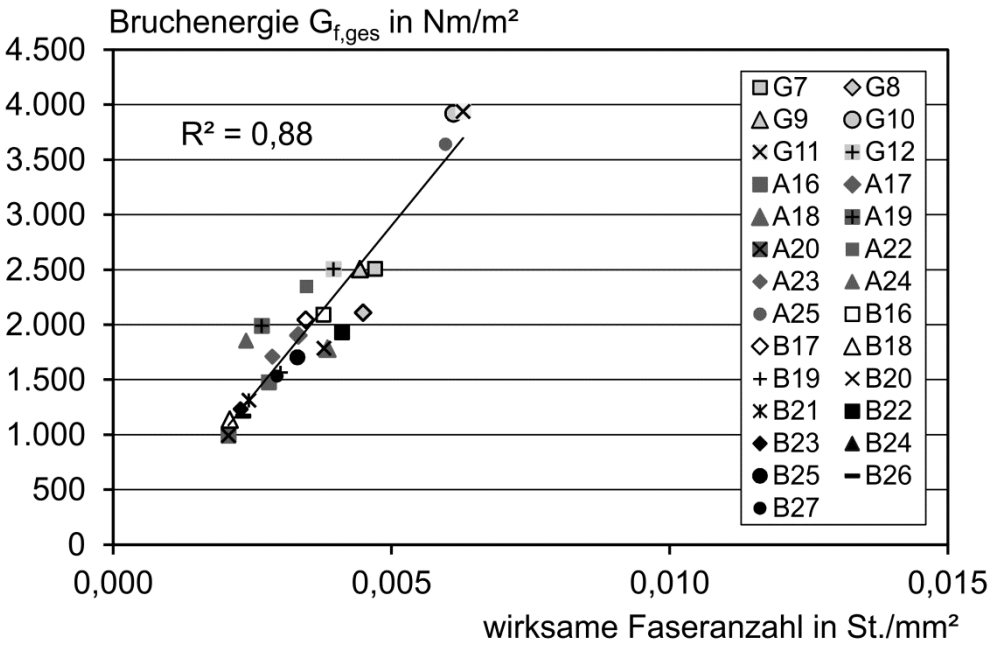


Bild 7: Einfluss der Faseranzahl auf die Bruchenergie

Bild 7 zeigt, dass mit der Orientierung der Fasern die Anzahl im Querschnitt abnimmt – bei ungünstiger Orientierung werden weniger Fasern ausgezählt als bei günstiger – und damit die Bruchenergie erheblich beeinflusst wird. Insgesamt zeigen diese sehr aufwendigen Versuche zum Einfluss der Faserorientierung auf die Zugtrageigenschaften, dass die herkömmliche Methode der Tübbingproduktion insbesondere zur Abdeckung der Zugspannungen im Dichtprofilbereich zu einer eher ungünstigen Anordnung der Fasern führt. Diesem Verhalten kann durch Umstellung des Herstellverfahrens begegnet werden. In einem nächsten Schritt sollen nun weitere Überlegungen – auch unter Zuhilfenahme numerischer Strömungssimulationen – eine bessere Ausnutzung der sehr guten rissüberbrückenden Eigenschaften von Stahlfasern angestellt werden.

4. Textilbeton

Auf dem Sektor des Textilbetons hat sich in den vergangenen Jahren sehr rasch das hervorragende Anwendungspotential dieses innovativen und sehr flexiblen Werkstoffs herausgestellt [Cur15, Heg15]. Fassaden, Brücken, Bauteilverstärkungen sind nur ein paar Anwendungsgebiete, die bereits mehrfach umgesetzt wurden. Bauteilintegrierte Schalungen, Weiße Wannen zur nachträglichen Ertüchtigung wie auch tragende, wärmedämmende Sandwichelemente sind Anwendungen, die für einen professionellen Einsatz bereit stehen. In Bild 8 ist die Spannungs-Dehnungslinie eines Textilbetons bei Zugbeanspruchung dargestellt.

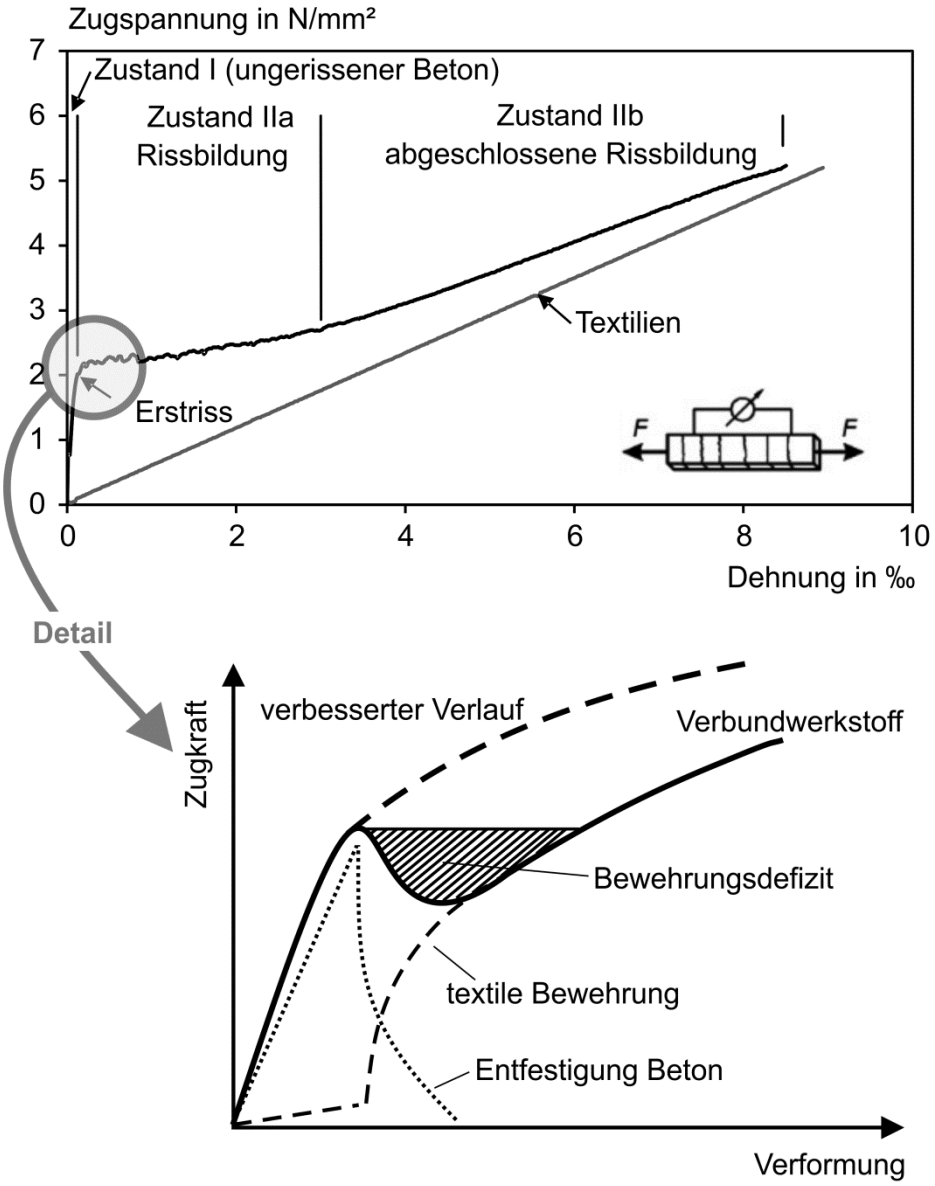


Bild 8: Spannungs-Dehnungslinie von Textilbeton

Geprägt ist der Verlauf durch einen sehr starken Steifigkeitsabfall nach dem Erstriss – ein großer Nachteil, wenn man Risse im Gebrauchszustand zulassen will. In [Bra 15, Hin14, Hin15] wird ein Verfahren vorgestellt, wie diese Erstrissbildung deutlich verbessert werden kann. Dabei wurden der Feinbetonmatrix Kurzfasern – auch Kurzfasergemische – zugegeben. In Bild 9 ist das Ergebnis der Zugabe von Kurzfasern aus Glas – der Textilbeton besteht aus einem Gewebe aus Glas – dargestellt; links das Resultat der Spannungs-Dehnungslinie im Vergleich mit einer deutlichen Anhebung der Erstrissspannung und rechts die für den Bereich der Erstrisslast sich ergebende

Spannungs-Rissöffnungskurve. Deutlich erkennbar ist die Abnahme des Bewehrungsdefizits durch die Zugabe von Kurzfasern. Die sich daraus ergebenden Rissbreiten beim Erstriss werden daher deutlich verkleinert. In [Hin14] wird ein Verfahren zur Abschätzung der Auswirkung von Kurzfasern auf das Verhalten beim Erstriss und das Rissbildungsverhalten insgesamt bei Verwendung unterschiedlichster Kurzfasern von Metall, Carbon, Glas und Kunststoff dargestellt.

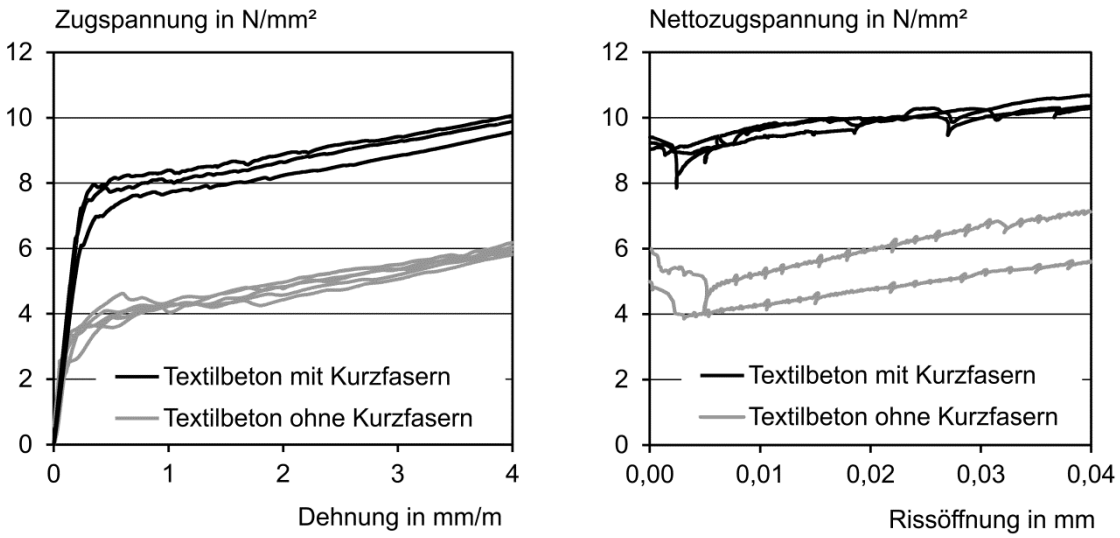


Bild 9: Einfluss von Kurzfasern aus Glas auf die Spannungs-Dehnungslinie von Textilbeton und die Nettozugspannungs-Rissöffnungsbeziehung im Erstrissbereich von Zugproben aus Textilbeton [Hin14, Hin15]

5. Literatur

[Bra15] Brameshuber W.; Hinzen, M.: ImprovingMPROVING THE FIRST CRACK BEHAVIOUR OF TEXTILE REINFORCED CONCRETE, In: HPFRCC 7 - High Performance Fiber Reinforced Cement Composites, Stuttgart, Germany, June 1-3, 2015, RILEM Publications S.A.R.L

[Cur15] Curbach, M.; Scheerer S.; Schladitz F.:Textile reinforced Concrete – from the idea to a high performance material FERRO-11, PRO 98, Proceedings of the 11th International Symposium on Ferrocement and 3rd ICTRC International Conference on Textile Reinforced Concrete, Seite 15-33, RILEM Publications S.A.R.L., ISBN: 978-2-35158-152-0

[Heg15] Hegger, J.; Will, N.; Chudoba R.; Scholzen A.: Classification of approaches to dimensioning and assessment of lightweight TRC structures, FERRO-11, PRO 98, Proceedings of the 11th International Symposium on Ferrocement and 3rd ICTRC International Conference on Textile Reinforced Concrete, Seite 45-50, RILEM Publications S.A.R.L., ISBN: 978-2-35158-152-0

[Hin14] Hinzen, M.: Einfluss von Kurzfasern auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie das Tragverhalten von Textilbeton. In: Schriftenreihe Aachener Beiträge zur Bauforschung, Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (2014), Nr. 20, Zugl.: Aachen, Technische Hochschule, Diss

[Hin15] Hinzen, M.; Brameshuber W.: Analysis of the first crack formation in textile reinforced concrete, In: Materials & Structures (2015), ISSN: 1359-5997, to be published

[Sch83] Schönlin, K.: Ermittlung der Orientierung, Menge und Verteilung der Fasern in faserbewehrtem Beton. In: Beton- und Stahlbetonbau 83 (1988), Nr. 6, S. 168-171

[Wis73] Wischers, G.; Manns, W.: Ursachen für das Entstehen von Rissen in jungem Beton. In: Beton 23 (1973), Nr. 5, S. 222-228

Ansprechpartner:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Brameshuber

Institut für Bauforschung RWTH Aachen University

Schinkelstraße 3

D – 52062 Aachen

brameshuber@ibac.rwth-aachen.de

Lessowik, W.S.

Geonik. Geomimetik als Grundlage für die Synthese von intelligent Bauverbundwerkstoffen

Die Menschheit steht heute an der Schwelle einer sehr komplizierten Etappe ihrer Entwicklung. Der Anfang des 21. Jahrhunderts zeichnet sich durch solche Probleme wie Erschöpfung von Kohlenwasserstoff-Ressourcen, Umweltzerstörung, Mangel an Süßwasser, die Aktivierung der natürlichen und vom Menschen verursachten (technogenen) Katastrophen.

In den letzten 20 Jahren ist die Zahl der Naturprozesse mit katastrophalen Folgen um 4 Mal gestiegen, die Zahl von Überschwemmungen um 6 Mal, die Zahl der Betroffenen von Notsituationen ist von 2 bis 154 Millionen pro Jahr gewachsen.

Mehr als die Hälfte der Menschen unserer Erde atmen die Luft ein, in der die Schadstoffe in der Konzentration 5 und mehr Mal größer als die maximal zulässigen Grenzen sind. Etwa 1.3 Milliarden Menschen benutzen in Haushalt verunreinigtes Wasser. Vor 15-20 Jahren dachten wir nicht, dass wir Wasser in Flaschen kaufen werden. Nach den Angaben der Europäischen Wirtschaftskommission der UNO fließt in Luftströmen vom Westen nach Osten über die Grenze Rußlands 4 mal mehr Schwefel als in der entgegengesetzten Richtung. Von der Luftverschmutzung leidet nicht nur der Mensch, sondern auch Tiere und Pflanzen. Die Luftverschmutzung bedroht die Gesundheit der Menschen, verursacht große wirtschaftliche Schäden.

Anfang des 20. Jahrhunderts schrieb der Science-Fiction-Schriftsteller Alexander Beljajew den utopischen Roman "Der Luftverkäufer" – schon bald können die Ereignisse dieses Romans zur alltäglichen Realität werden.

In der letzten Zeit ist sehr aktuell die Schaffung eines günstigen akustischen Modus als des wichtigsten Faktors für die Optimierung des Systems "Mensch-Material-Lebensraum" [1].

Die Auswirkung des Lärms auf die Lebensqualität des Menschen ist vergleichbar mit der Grundstrahlung, mit der Änderung der Schwerkraft usw.

Es ist bekannt, dass der Lebensraum zu der Verbesserung des emotionalen psychologischen Zustands des Menschen beiträgt, seiner Arbeitsfähigkeit, Gesundheit, Lebensdauer, Intelligenz. Mehr als 80% unseres Lebens befinden wir uns in der Umgebung der Materialen, darum spielt die Wahl von Materialien eine entscheidende Rolle. In dieser Richtung entwickelt sich zurzeit der sogenannte "Grünbau" ("green building"). Deswegen ist die Entwicklung der Grundlagen von Projektierung, Synthese, Betrieb, Zerstörung und Verwertung der neuen Generation von Verbundwerkstoffen die wichtigste Aufgabe. Das ist die Grundlage für den Übergang zu den transdisziplinären Untersuchungen. [2-4]

Betrachten wir die Evolution der Wissenschaft und Bildung der vorindustriellen Gesellschaft bis zu unseren Tagen, so sehen wir den bekannten Faktor, dass für die vorindustrielle Gesellschaft die vorklassische Wissenschaft, monodisziplinäre Wissenschaft und Bildung typisch waren.

Zurzeit setzt die Tendenz der Wissenschaftsentwicklung die Lösung von superkomplizierten Aufgaben voraus, was durch transdisziplinäre Ansätze möglich ist. Klassische Ansätze, die früher existierten, geben keine Möglichkeit, neue bahnbrechende Ergebnisse zu erzielen. Der transdisziplinäre Ansatz basiert auf dem großen Einsatz und Transfer von Kenntnissen, Gesetzmäßigkeiten, kognitiven Schemata aus einen Disziplinen in die anderen, mit der Erhaltung der emergenten Eigenschaften, also den Eigenschaften, die einzelne Teile des Systems oder der Disziplin nicht besitzen, aber sie sind eine Folge der Wirkung der Systemintegrität. Ein

solcher Ansatz beinhaltet die Bildung der komplexen Systeme von Disziplinen, um globale transdisziplinäre Aufgaben zu lösen. Die Lösung solcher Probleme ist möglich durch die Benutzung der Thesen einer neuen transdisziplinären Wissenschaftsrichtung Geonik (Geomimetik). Geonik (Geomimetik) ist eine transdisziplinäre Wissenschaft, die Engineering-Probleme löst, berücksichtigend die Kenntnisse, die bei der Untersuchung von geologischen und kosmochemischen Prozessen gewonnen waren, um das System "Mensch-Material-Lebensraum" zu optimieren, neue Technologien der Herstellung von Materialien zu entwickeln usw.

Die Umsetzung der theoretischen Thesen und der Systemansatz gaben im Rahmen der neuen wissenschaftlichen Richtung Geonik (Geomimetik) die Möglichkeit, methodologische Grundlagen für die Schaffung der effektiven Verbundwerkstoffen neuer Generation zu entwickeln. In der Grundlage der Schaffung neuer hocheffektiver Verbundwerkstoffe liegt das "Prinzip der Kopierung" von geologischen und kosmochemischen Prozessen, um neue Verbundwerkstoffe zu bilden und das System "Mensch-Material-Lebensraum" zu optimieren. [5-7]

Es wurden intelligente Bauverbundwerkstoffe vorgeschlagen, bei dessen Projektierung das System des Zusammenwirkens mit der Umwelt zugrunde gelegt war, das den Materialien ermöglicht, auf äußere Einflüsse zu reagieren und positiv auf das System "Mensch-Material-Lebensraum" einzuwirken. Es wurde ein Algorithmus für die Steuerung von strukturbildenden Prozessen bei der Bildung der intelligenten Verbundwerkstoffe ausgearbeitet (Abb.1)

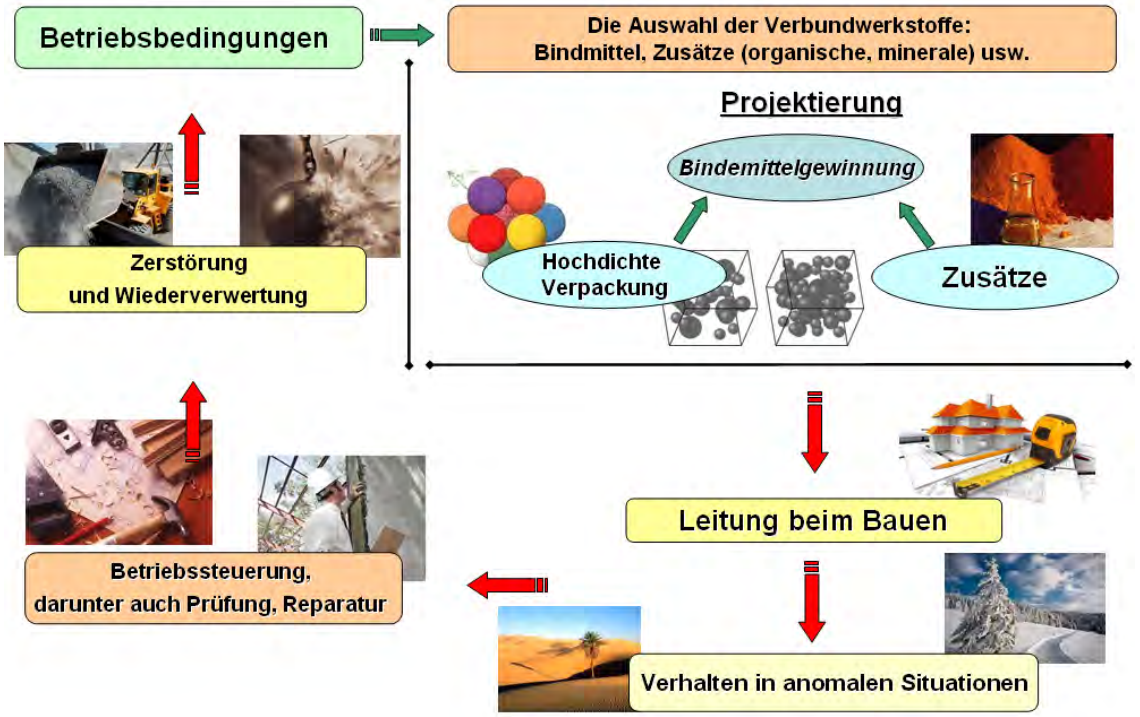


Abb.1: Steuerung von Strukturbildungsprozessen

Intelligente Materialien (Verbundwerkstoffe) können unter dem Einfluß der Umgebung ihre Eigenschaften verändern. Das ist ein selbst organisierendes System. Um solche Materialien zu schaffen, ist die Entwicklung von intelligenten Systemen der Steuerung von Projektierung, Betrieb und Herstellung der Materialien notwendig.

Bei der Projektierung der intelligenten Bauverbundwerkstoffen ist es notwendig, die strukturbildenden Prozessen auf allen Ebenen zu steuern, was ermöglicht dem Material, auf die Entstehung der extremen Situationen beim Betrieb von Gebäuden und Bauwerken zu reagieren. (Abb.2) Das Entwerfen der gegebenen Materialstruktur wird auf der Nano-Ebene mit Hilfe des Quataron-Ansatzes sowie durch die Methode des Kristallkeimbildners realisiert; auf der Mikro-Ebene – durch die Schaffung der Kristallisationszentren und durch die Steuerung der Eigenschaften mit Hilfe der eingeführten Zusätze; die Schaffung von mikrobewehrten Systemen durch die Synthese von nadelartigen Neubildungen; auf der Makro-Ebene ist die vernünftige Auswahl von Komponenten, die Füllung von Poren und Hohlräumen sowie, durch die Schaffung der dichtesten Verpackungen, die Verwendung von Metall- und Polypropylenfasern notwendig.

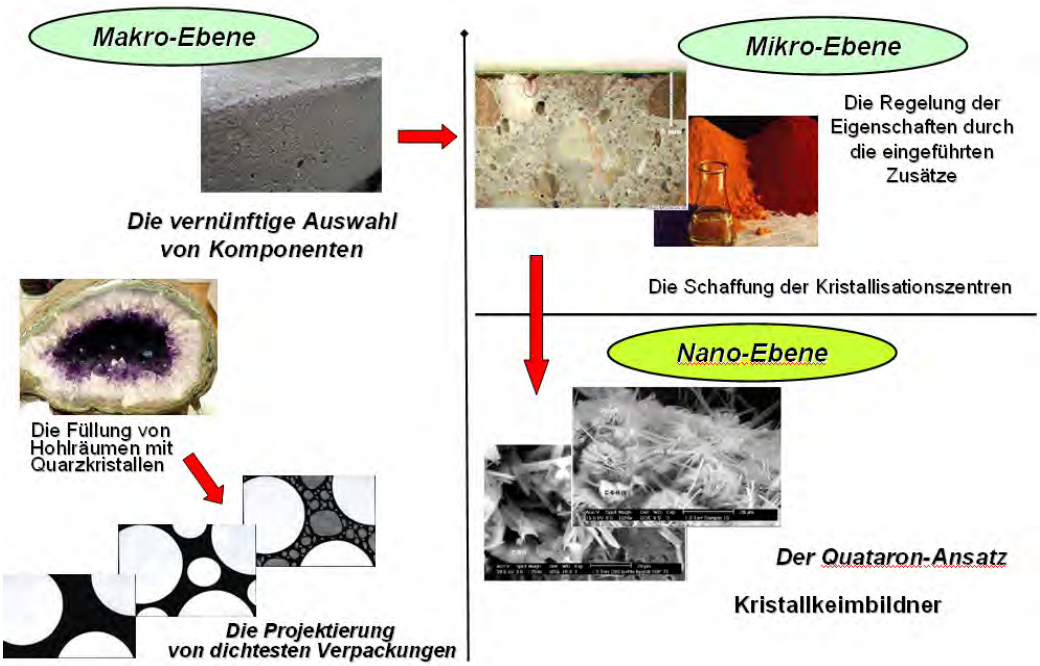


Abb.2. Das Entwerfen der gegebenen Materialstruktur

Für die Erhöhung der Wirksamkeit von Bauverbundwerkstoffen ist es notwendig, neue Rohstoffe zu gebrauchen, darunter die durch die geologischen Prozesse vorbereiteten Gesteine: quarzenthaltende Arten des Grünschiefergrads des Metamorphismus, Perlite und tonhaltige Gesteine des nichtbeendeten Stadiums der Mineralbildung, Nanopulver aus hydrothermalen Quellen der Vulkangebiete, vulkanisch-sedimentäre und überhaupt Effusiv-Gesteine u.a.

Aus dem entwickelten Konzept ausgehend, wurde die genetische Klassifikation der Gesteine als Rohstoffe für die Produktion der Baustoffe in Abhängigkeit von der freien inneren Energie vorgeschlagen. Die freie innere Energie wird durch die Defekte des Kristallgitters, den Einschluß des mineralbildenden Mediums, der Gas-Luft-Phase usw. bestimmt, die im Gestein vor Millionen, sogar Hundert Millionen und manchmal sogar vor Milliarden Jahren gebildet wurden. Ebenso wie das Periodensystem von Mendelejew ermöglicht, chemische Elemente in Abhängigkeit von der Ladung ihres Atomkerns zu klassifizieren, ermöglicht das System der Energiekapazität die Klassifikation der Materialien in Abhängigkeit von ihrer freien inneren Energie.

Bei der Herstellung von intelligenten Baustoffen neuer Generation ist not -wendig das Gesamtkonzept der zielgerichteten Synthese von Neubildungen und die Schaffung von Mikrostrukturen in den Anfangsetappen der Schaffung von Verbundwerkstoffen.

So wurde für die Prozesssteuerung der Neubildung auf der Nano – Ebene Nano – pulver verwendet, auf der Mikro – Ebene – der Modifikationszusatz, auf der Makro - Ebene - die Auswahl der hochdichten Verpackung (Abb.3.). Der Einsatz des Super – Plastifizierungszusatzmittels ermöglichte die Erhöhung der Druckfestigkeit um 15 %.

Die Einführung des nanodispersen Pulvers, der aus hydrothermalen Quellen Kamtschatkas gewonnen wurde, erhöhte die Druckfestigkeit bis 120 MPa. Die Optimie -rung der Struktur auf der Makro – Ebene erhöhte durch die Einführung von Stahlfasern die Druckfestigkeit bis 150 MPa, und die Einführung von Polypropilenfasern – bis 170 MPa.

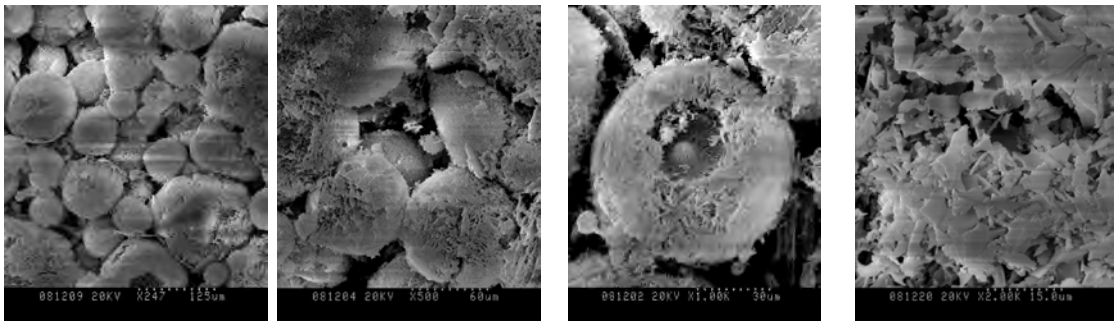


Abb.3. Körner des SiO_2 - Pulvers, die durch das Kryochemische Trocknen erhalten waren.

Die Prozessoptimierung der strukturbildenden intelligenten Verbundwerkstoffe durch die Verwendung von Quarz verschiedenen Ursprungs ist möglich in der Anfangsetappe durch das konsequente Wachstum der Neubildungen bei der Erhärtung des Systems.

So bindet die chalzedonartige, regional metamorphisierte sowie teilweise dynamo – metamorphisierte Quarzgeneration der Abfälle von MMS Eisenquarziten in den Anfangsetappen intensiv Hydroxid von Kalzium in kleinkristalline unlösbare Kalziumhydrosilikate, und die kontakt – metamorphe Abart und größere Schlackenteilchen dienen als Unterlagen und Kristallisationszentren, was im allgemeinen der Verminderung von Defekten, der Absenkung des Kristall – drucks und der Optimierung des Materialstrukturs beiträgt.

Ein solcher Ansatz wurde bei der Ausarbeitung von theoretischen Grundlagen der Erhöhung der Effektivität bei der Herstellung von wasserbeständigen Gipsverbundwerkstoffen verwendet. Es wurde der Charakter des synergetischen Einflusses der silikathaltigen Komponenten aus den Natur – und Kunstrohstoffen mit der Berücksichtigung ihrer Genesis auf die Prozesse der strukturbildenden Systeme von wasserbeständigen Gipsverbundwerkstoffen festgestellt.

Die nächste Etappe ist die Ausarbeitung der intelligenten Systeme der inneren Wartung, die die Möglichkeit gibt, die Prozesse der Strukturbildung auf der Etappe der Erhärtung und des Betriebs von Verbundwerkstoffen zu steuern.

Es werden die Systeme der inneren Wartung vorgeschlagen, die Bindemittel – verbundstoffe aus der gemeinsamen Vermahlung von Zement und Tuff gebrauchen. Diese heteropöse Gesteine akkumulieren einen Teil von Wasser der Betonmischung dank der Makro -, Mikro – und Nano – Porosität. (Abb. 4)

a) b)

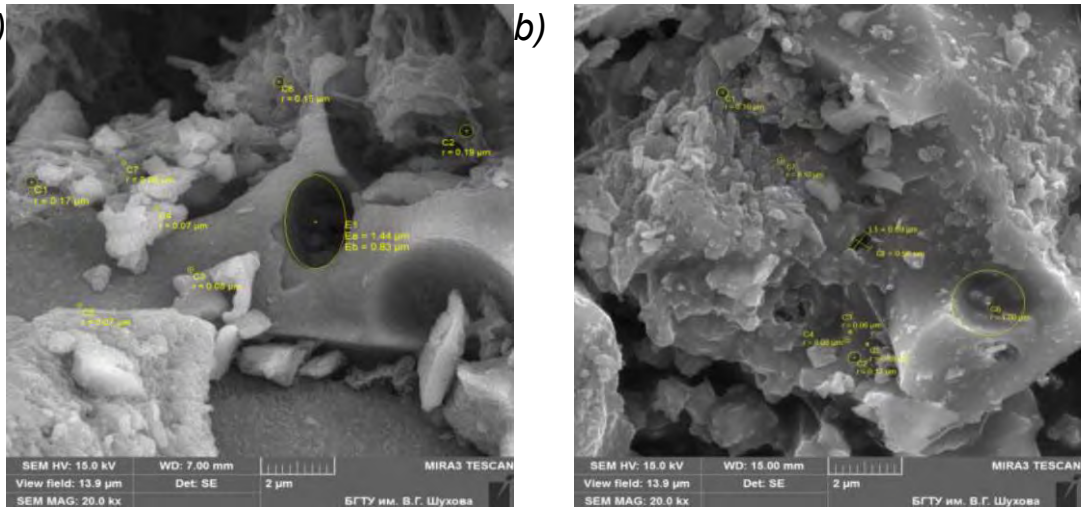


Abb. 4. Mikroaufnahmen der Oberfläche.
a) a - Vulkantuff; b - Tuffpulver

Der Porenraum des gegebenen Gesteins ist ihrer Form nach sehr kompliziert und besteht aus einer Kombination von verschiedenen Porengrößen. Wasser im Pulver befindet sich in einem komplexen Zusammenwirken mit seinem Mineral – gerüst, Grenzen und Korrelationen zwischen ihnen sind sehr bedingt und ändern sich ständig: Dampf, chemisch gebundenes Wasser; physisch gebundenes Wasser (filmartig und kapillargebunden), freies oder Schwerkraftwasser. Bei der Formung (Bildung) ist die Betonmischung mobil, und bei der Erhärtung reduziert sich W/Z stark; das geschieht aufgrund des Absaugens einiges Teils von Wasser durch die Teilchen des heteroporösen Tuffs, optimierend auf solche Weise die Prozesse der Synthese von Neubildungen.

Beim Betrieb, insbesondere in heißen Klimazonen, wo man den Mangel an flüssiger Phase im Beton selbst beobachten kann, geben die zur Zusammensetzung des Bindemittels gehörenden Tuffteilchen kapillar – gebundenes Wasser ab, und dies führt zur Aktivierung von Prozessen der Strukturbildung, zur Sanierung der Mikrodefekten und zur Stärkung des Verbundwerkstoffs im ganzen.

Die Umsetzung der Konzeption des Entwerfens von Verbundwerkstoffen der Zukunft ermögliche das Schaffen von hochfestigen Betonen mit der Druckfestigkeit bis zu 170 – 200 MPa. Es wurden Systeme der inneren Wartung in heißen Klimazonen vorgeschlagen, die die Erhöhung der Effektivität von Bauver- bundwerkstoffen in heißen Klimazonen ermöglichen.

Es werden neue effektive Wandstoffe mit stabil hohen konstruktiv – wärmeschützen- den Eigenschaften geschaffen. Sie haben eine erhöhte Haftfestigkeit mit Mörtel für den Bau in Erdbebengebieten. Das natürliche Analogon dieser Verbund - werkstoffe ist Muschelkalk.

Die Arbeitshypothese war die Möglichkeit der Herstellung von Wandstoffen mit hoher Haftung mit Mörtel und niedriger Wärmeleitfähigkeit durch den Gebrauch von unverbrannten körnigen porenbildenden Komponenten mit dem sich lösenden Kern bei der Autoklavbearbeitung und der Bildung von geschlossenen Poren (Abb. 5)

Natriumsilikate, die aus aktiven Körnerzuschlagstoffen bei der Autoklavbearbeitung freigesetzt werden, imprägnieren die Matrix, binden $Ca(OH)_2$, das bei der Hydratation des Alits mit der Bildung von Kalziumhydrosilikaten zweiter Generation freigesetzt wird, und heilen dabei Mikrodefekten des Silikatmaterials.

Das führt zur Erhöhung etwa um 2 Mal des Koeffizienten der Konstruktionsqualität. Das Fehlen des freien Portlandits wirkt günstig auf die Erhöhung der Wasserbeständigkeit der Erzeugnisse aus.

Die nach solcher Technologie hergestellten Wandmaterialien haben eine bedeutend viel mehr entwickelte Oberfläche als herkömmliche Wandstoffe.

Die an der Stelle der Körner gebildeten Hohlräume erhöhen bedeutend die Mauerfestigkeit, was unter Berücksichtigung der Verwendung des extra entwickelten Mauermörtels die Möglichkeit gibt, die Mauerfestigkeit im Querschnitt um 25 – 30 Mal zu erhöhen, was besonders wichtig für den Bau in Erdbebengebieten ist.

Abb. 5 Das konstruktive Isolations- wandmaterial und Verbundmauermörtel für den erdbebensicheren Bau.

Die Entwicklung eines aktiven Körnerzuschlagstoffs war die Voraussetzung für die Schaffung einer neuen Klasse von “intelligenten” Autoklavsilikatmaterialien der konstruktiv – wärmeschützenden Bestimmung mit bedeutend besseren Haftungseigenschaften in Bezug auf die Mauermörtel, was besonders wichtig für den Bau in Erdbebengebieten ist.

Eine der sich dynamisch entwickelnden Richtungen ist die Richtung 3D additive Technologien oder die Technologien der Schichtsynthese im Bauen. Heute führt man die Arbeiten an der Schaffung der Einrichtung für 3D – additive Technologien in vielen Ländern der Welt aus, aber es gibt keine wissenschaftliche Begründung, keine Technologien und Gesetze für die Entwicklung von Bauverbundwerkstoffen.

Am aktuellsten ist der transdisziplinäre Ansatz zur Schaffung der theoretischen Grundlage der Verbundwerkstoffe für 3D additive Technologien und zur Untersuchung des Systems “Mensch – Material - Lebensraum”.

Auf solche Weise ist die Ausarbeitung der Grundlagen der Projektierung, Synthese, des Betriebs, der Zerstörung und Wiederver – wertung von intelligenten Verbundwerkstoffen neuer Generation die wichtigste transdisziplinäre Aufgabe.

literatur

[1] Lesovik, W.S. Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwelt / W.S. Lesovik, A.M. Gridchin. – 12. Ibaus. Internationale Baustofftagung. –Weimar, 1994.
[2] Lesovik, V. *Geonics. Subject and objectives*. Belgorod, 219 p. 2012,
[3] Lesovik, V. Reducing energy consumption of construction materials production of due to the use of energy of geological and technogenic processes. In: 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung.,Weimar. 2012
[4] Lesovik, V. *Geonics (geomimetics). Examples of application in building materials science*. Belgorod, 206 p. 2014. ISBN 978-5-361-00259-7.
[5] Lesovik V.S. Creating effective insulation solutions, taking into account the law of affinity structures in constraction materials. Lesovik V.S., Zagorodnuk L.H., Shkarin A.V., Belikov D.A., Kuprina A.A. World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1496-1502.
[6] Lesovik V.S. Efficient Binding Using Composite Tuffs of the Middle East / Valery Stanislavovich Lesovik, Marina Sergeevna Ageeva and Mahmoud Ibrahim Husni Shakarna // World Applied Sciences Journal 24 (10): 1286-1290, 2013
[7] Ecological risks reduction in the production of concrete composites /Lesovik V.S. Tutygin A.S., Shinkaruk A.A., Aisenstadt A.M. // Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety, Volume 8, 2014 – Pages: 54-61.

Ansprechpartner:

Doctor of Technical Sciences, professor V.S. Lesovik naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Wang, R.; Wang, G.Y.; Wang, P.M.

Research Progress of Polymer-modified Cement

1 Introduction

Polymer-modified cement-based material is very popular in construction industry for its good comprehensive properties. In China, the research began in 1970s, since then a great progress has been got. In recent years most studies focus on the interaction between polymer and cement, the microstructure, the pore structure and the mechanical performances. Most researches use commercial polymer products in the market. Thanks to all researches, the applications of polymer-modified cement-based material develop smoothly, especially as waterproof [1-3], external wall decoration, repair, seepage prevention and pavement [4-7]. Besides, there appears some specific polymer-modified mortar and concrete used in structure repair and strengthening with high demand [8, 9]. During researching on the polymer-modified cement, it is found that the setting and hardening of cement was postponed by the polymers. In order to find the reason and resolution, this paper overviews our latest research about polymer-modified cement, including the influence of polymer on the early hydration of cement and its influence on the setting and hardening of cement, finally the control method for the setting and hardening of polymer-modified cement is provided.

2 Influence of polymer on the early hydration of cement

The macroscopic properties of cement mortar depend on the hydrates and corresponding microstructure. So the research about the influence of polymer on cement hydration is the key point to understand the effect of polymer in cement mortar. We have known that polymers have prominent effect on the cement hydration [10], and now the research starts from the very first beginning of the hydration [11].

Different polymers have various influences on the hydration of cement. Research [12] is carried out to investigate the influence of styrene-acrylic ester (SAE) and styrene-butadiene rubber (SBR) dispersions on cement hydration. Both dispersions have influence on each period of cement hydration except for the initial period. The dispersions prolong the induction period and postpone the accelerating period of cement hydration and the inhibition effect on the accelerating period of SAE dispersion is stronger (Fig. 1).

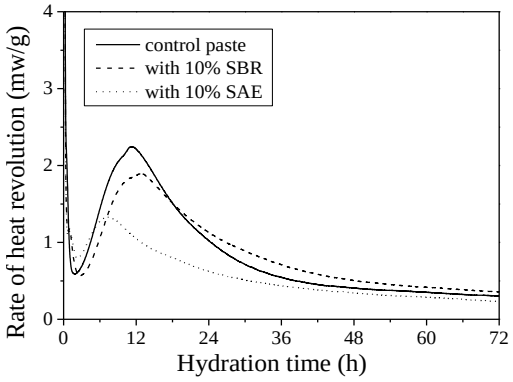


Fig. 1: Rate of hydration heat evolution of cements with and without polymer within 3 days [12]

Research [11] shows that SAE dispersion has little effect on the very initial period of hydration. However, it does prolong the induction period of cement hydration from 0.9 hours of the control paste to about 1.6, 2.3, 2.5, and 2.6 hours of pastes with SAE at the m_p/m_c (SAE to cement ratio) of 5%, 10%, 15%, and 20%, respectively. On the contrary, SAE amount has significant influence on the accelerating period of cement hydration. The more the SAE dispersion is added, the shorter this period is. The accelerating period for the control paste lasts about 10 hours while it keeps about 7.5, 5.8, 5.6, and 4.5 hours for the pastes with SAE at the m_p/m_c of 5%, 10%, 15%, and 20%, respectively. Besides, the corresponding exothermic peak also decreases sharply with the growing SAE dispersion. It is known that the C-S-H gel and CH from the hydration of C_3S mainly grow in the accelerating period and this period is decided by the chemical reactions. Therefore, it greatly demonstrates that SAE dispersion inhibits the chemical reactions and thus the hydration of C_3S. In the decelerating and stable periods, the heat evolution rate of most pastes with SAE dispersion is less than that of the control paste within 3 days and declines with the increasing m_p/m_c.

Polymers affect the cement hydrates formation remarkably. AFt is one of the hydrates generating in the early stage of hydration. Previously, through the XRD analysis of pastes added with different additions of SAE powder, it is found that AFt appears in cement pastes with SAE at a greater amount than that in the control paste for all curing ages after 3 days. And the higher the SAE amount is, the higher the content of AFt is. So it seems like that the addition of SAE promotes the formation of AFt [13]. However, what happened in the more early stage of hydration, i.e., before 3 days?

Research on the AFt generation before 3 days was carried out using XRD analysis, too, some XRD patterns are shown in Fig. 2, and all the integrated results of XRD peak of AFt was listed in Table 1 [11]. The integrated intensity of AFt has different changing trend with the m_p/m_c with hydration time change. After 10 minutes, AFt content of all pastes with SAE dispersion is less than that in the control paste but the difference is not

significant. With hydration time passing by, AFt content in the pastes with m_p/m_c of 5% and 10% grows more than the control after 1 hour. When the m_p/m_c is 15%, AFt content becomes more than that in the control after 1 day. After 3 days, AFt content in all the modified pastes is higher than that in the control paste. It expresses that in the early ages SAE dispersion promotes AFt content when the m_p/m_c is lower but inhibits it at higher m_p/m_c; in older ages, for all used m_p/m_c the SAE dispersion promotes the AFt content. It can be explained that SAE dispersion enhances the stability of AFt. This is beneficial to the volume stability of cement-based material.

Another hydrate, C_4AH_{13}, is the product from the reaction of C_3A and CH like Eq. 1 and it is only observed in some pastes and specific ages because it is also involved in the generation of AFt as Eq. 2, showing that it is an intermediate hydrate. But some interesting phenomena were found during the research. In Fig. 3, the diffraction peak of C_4AH_{13} only appears in some cases; the peak has never been seen in the modified paste at the m_p/m_c of 20%. That the content of C_4AH_{13} in the control paste increases to the highest and then decreases with the time means the generation of C_4AH_{13} is easier than its consumption during this period, when AFt content is controlled by the reaction in Eq. 2. When adding SAE dispersion, the appearance of C_4AH_{13} peak is gradually put off to 1 hour, 6 hours or even hard to be observed with the m_p/m_c increasing. This shows that the speed of reaction in Eq. 1 is slower little by little until the generation of C_4AH_{13} is slower than its consumption at larger m_p/m_c, when the AFt content is controlled by the reaction in Eq. 1 instead of that by Eq. 2 in the control paste. It can be concluded that SAE dispersion changed the controlling factor of AFt generation.

$$C_3A + CH + 12H = C_4AH_{13} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$C_4AH_{13} + 3C\bar{S}H_2 + 14H = C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32} + CH \qquad \text{(Eq. 2)}$$

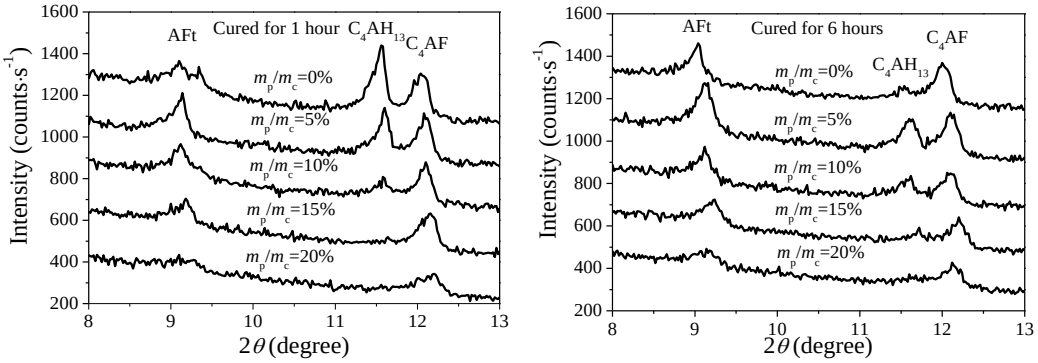


Fig.2: XRD patterns of cement pastes with and without SAE dispersion cured for different ages at 2θ range of 8–13° [11]

Table 1 Integrated results (R) of XRD peak of AFt in the pastes with SAE dispersion [11]

m_p/m_c	Curing time							
	10 min	1 h	4 h	6 h	8 h	12 h	1 d	3 d
0%	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
5%	0.72	1.50	1.77	1.75	1.29	1.82	1.64	1.98
10%	0.91	1.19	1.42	1.17	1.24	1.63	1.66	1.97
15%	0.98	0.95	0.98	0.96	0.60	0.97	1.60	1.98
20%	0.71	0.42	0.64	0.46	0.36	0.57	0.66	1.26

$R = I_{integ}\ (1 + m_p/m_c)/(I_{integ})_{control}$, where I_{integ} is the intensity of XRD peak for integrate

SAE dispersion also retards and inhibits the formation of CH. The amount of CH, which is formed during the hydration of the C_2S and C_3S, decreases with an increase in the m_p/m_c (Fig. 3).

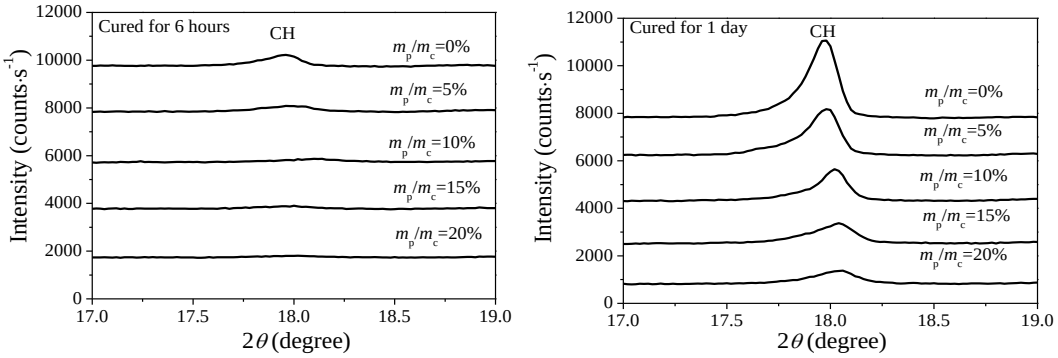
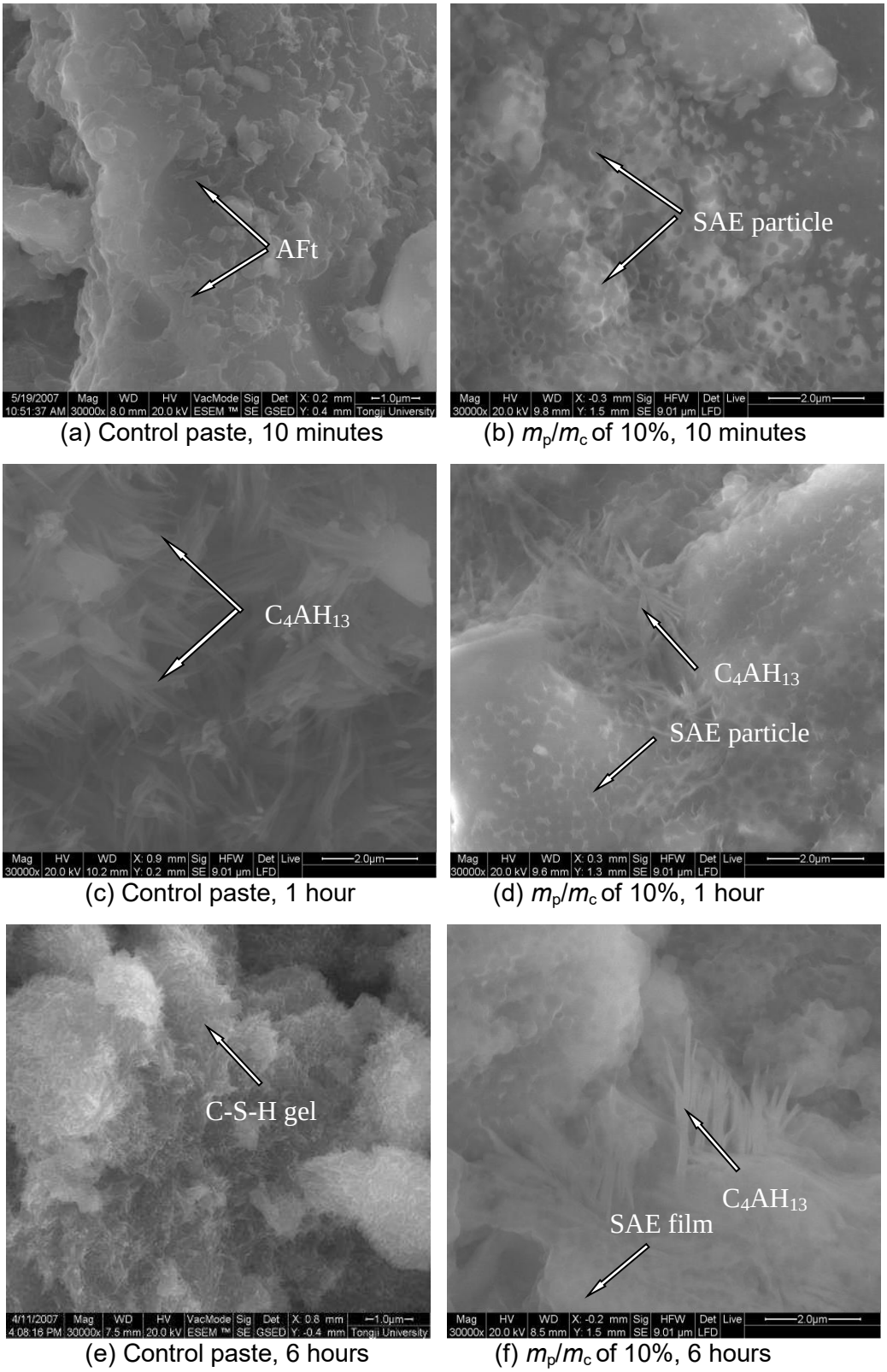


Fig. 3: XRD patterns of cement pastes with and without SAE dispersion cured for different ages at 2θ range of 17–19° [11]

Some of the effects of SAE on the hydration process and hydrates formation can be observed by ESEM more vividly. Fig. 4 shows some ESEM images of cement pastes in the absence and presence of SAE dispersion. Some hydrates are observed on the surface of cement particles in the control paste after 10 minutes (Fig. 4 (a)). Most of the regular shape hydrates belong to AFt which were also detected using XRD (Table1). At the same time, it is clear that SAE particles cover not only on the surface of the cement particles but also the space among the cement particles in the paste with SAE dispersion (Fig. 4 (b)). After 1 hour, much lamellar C_4AH_{13} can be observed in the control (Fig. 4 (c)), showing that the hydration of C_3A happened greatly at this time. While adding SAE dispersion, it is easy to see that SAE particles on the surface of the cement but lamellar C_4AH_{13} tend to grow around the space among the cement particles (Fig. 4(d)). The C_4AH_{13} content is much less than that in the control. After 6 hours, C-S-H gel is obvious in the control paste indicating it has been in the accelerating period of cement hydration and the shape of it is short-cluster (Fig. 4 (e)). C_4AH_{13} is hard to



(a) Control paste, 10 minutes (b) m_p/m_c of 10%, 10 minutes

(c) Control paste, 1 hour (d) m_p/m_c of 10%, 1 hour

(e) Control paste, 6 hours (f) m_p/m_c of 10%, 6 hours

Fig. 4: Second electron images of cement pastes in different ages observed by ESEM [11]

find, meaning that most has been consumed. On the contrary, there is nearly no obvious C-S-H gel in the paste with SAE dispersion but some C_4AH_{13} exists (Fig. 4 (f)). What's more, the SAE particles on the surface of cement particles become not clear and form film structure partly.

As mentioned in [11]，another big difference between the modified paste and the control paste is the content and morphology of CH. It is easy to find CH in the control paste after 3 days and its shape is very clear with an apparent sheet structure. Though sheet-like CH also appears in the paste with SAE dispersion, its content is less and its surface is rougher with some hydrates on it.

3 Control for the setting and hardening of polymer-modified cement

As we already know, polymers retard the hydration process of cement. So the setting and hardening process of polymer-modified cement is delayed, which affects its application sometimes. Research finds out an effective and energy-saving resolution to this problem by using some mineral additions, such as zeolite, nano-silica (NA), and so on. Each of them can accelerate the setting and hardening of polymer-modified cement so that the process is in control now.

As is shown in Fig. 5, in the SAE-modified cement, both zeolite and NA can shorten the initial and the final setting times. Compared to the used cement, which initially sets in 180 min and finally sets in 240 min (not shown in the Figure), the setting time of the SAE-modified cement added with 5% of zeolite or 1.25% of NA, is rather close to or even shorter.

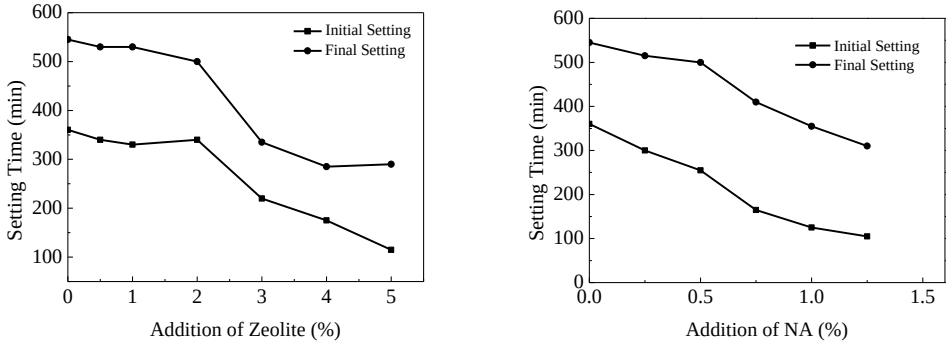


Fig. 5: The relationship between the setting time and addition of different admixtures in SAE-modified cement (the water to cement ratio is 0.4, the SAE to cement ratio is 0.1)

As to the hardening process, it is exhibited as the compressive strength development in Fig. 6. It is found that the compressive strength of the SAE-modified cement with each of the two mineral additions develops faster than the pure SAE-modified cement. The addition of more than 4% of zeolite, or more than 0.5% of NA, can improve its early

compressive strength development, i.e., accelerate its hardening process, in another word. The XRD analysis also shows that the zeolite promotes the cement hydration, which will be published in another paper.

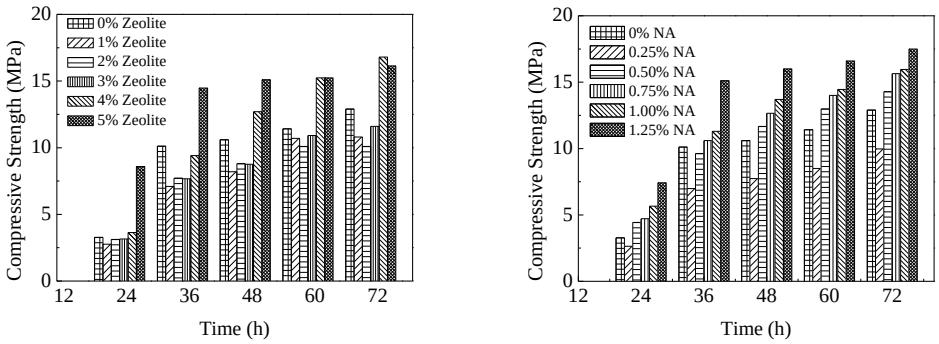


Fig. 6: The relationship between the compressive strength and addition of different admixtures in SAE-modified cement (the water to cement ratio is 0.4, the SAE to cement ratio is 0.1)

4 Summary

Polymer-modified cement-based material is one of the most promising materials for the construction industry. However, due to the influence of the polymers on the early hydration of cement and thus its slow setting and hardening process, its application scene is sometimes restricted. Now an effective and energy-efficient control method for this process is provided and so the polymer-modified cement-based materials can be applied broadly. However, the accelerating mechanism of the mineral admixtures in the polymer-modified cement is an ongoing work.

References

[1] Wang T.X., Li J.: Application technology of polymer cement waterproof coating, Leading technology, (1) (2014) 70-74.

[2] Han C.H.: Performance Research of Polymer Cement Waterproofing Mortar, China Building Waterproofing, (4) (2012) 3-6.

[3] Zhao F., Li H., Liu S., et al: Preparation and Properties of an Environment Friendly Polymer-modified Waterproof Mortar, Construction and Building Materials, 25 (2011) 2635-2638.

[4] Liu X.L.: Surface Repair of Damage Cement Concrete Pavement, Heilongjiang Science and Technology Information. (1) (2002) 42.

[5] Zhu H.M., Wang P.M., Zhang G. F.: Research Progress of the Mechanism and Prevention of Effflorescence on Portland Cement-based Decorative Mortar, Bulletin of The Chinese Ceramic Society, (12) (2013) 2508-2513.

[6] Zhu H.M., Wang P.M., Zhang G. F.: Influence of Vinyl Acetate/Ethylene Copolymer Powder on Secondary Eefflorescence in Portland Cement-based Decorative Mortar,

Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 16 (2) (2015) 143-150.
[7] Qin L.T., Wu S.F., Dan Q.B.: Application of Polymer Concrete in Repair Works Underwater, Northwest Hydropower, (3) (2012) 21-24.
[8] Zhang Z.L., Wang P.M., Wu J.G.: Study of the Mechanical Damping Behavior of SBR-modified Cement Pastes by Dynamic Mechanical Analyzer, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 114 (3) (2013) 1135-1141.
[9] Zhou Z.W., Jing C.M., Zhu Q.K.: A Brief Talk on Application of Polymer Cement Concrete in Bridge Expansion Joint Repair, Architectural Engineering Technology and Design, (3) (2013) 328-329.
[10] Wang R., Shi X.X., Wang P.M.: Recent Research on Polymer-modified Cement Mortar in China, Proceedings of the 14th International Congress on Polymers in Concrete, Advanced Materials Research, 687 (2013) 57-67.
[11] Wang R., Shi X.X.: Influence of Styrene-Acrylic Ester Dispersion on the Early Hydration of Cement, Advances in Material Science and Engineering, 970298 (2014)1-12.
[12] Wang R., Shi X.X., Wang P.M.: Influence of SAE and SBR Latex on the Early Cement Hydration, 5th NCCM, (2013) 81-88.
[13] Wang R., Yao L.J., Wang P.M.: Mechanism Analysis and Effect of Styrene–acrylate Copolymer Powder on Cement Hydrates, Construction and Building Materials, 41 (2013) 538–544.

Authors:

Prof. Dr. Ru Wang ruwang@tongji.edu.cn
Mr. Gaoyong Wang 1033443490@qq.com
Prof. Dr. Peiming Wang tjwpm@126.com
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804, China

Chartschenko I.J., Krivtschun S.A., Bashenov M.I., Chartschenko A.I.

Struktur und Eigenschaften von Bodenbeton auf der Basis modifizierter Feinstbindemittel.

Zurzeit werden im geotechnischen Bau für die Injektionsbefestigung von Böden vor allem die Mischungen auf der Basis von Silikatgelen und Polymerharzen verwendet. Sie haben aber eine Reihe von wesentlichen Nachteilen: Inhomogenität der Bodenbetonkörper und niedrige Festigkeit des Bodens nach der Durchtränkung, beschränkte Dauerfestigkeit und Sicherheit im Betrieb, Beeinträchtigung der Umwelt bei der Ausführung von Arbeiten und beim Betrieb.

Die Lösung der Aufgabe der Erhöhung der Festigkeit von Bodenbetonkörpern und der Sicherheit von Dichtungsschürzen bei der Erschließung des Untergrundraums der Stadtterritorien, deren Beständigkeit bei verschiedenen aggressiven Einwirkungen, der Möglichkeit der Erhärtungsprozesssteuerung unter den Bedingungen niedriger Plustemperaturen und Minustemperaturen wird durch den Einsatz von Tränkkompositionen auf der Basis von feindispersen mineralischen Bindemitteln erreicht. Die Analyse des Weltmarkts der Baustoffe hat gezeigt, dass die Erzeugung von feindispersen mineralischen Bindemitteln durch die Luftseparation von vorläufig feinzerkleinerten mineralischen Komponenten mit deren nachfolgenden Homogenisierung die meist effiziente Lösung von gestellten Aufgaben darstellen kann. In diesem Zusammenhang scheint die Forschung der Strukturbildungsprozesse und Eigenschaften von besonders feinstdispersen Kompositbindemitteln (FKB), die die nach der mineralischen und körnigen Zusammensetzung speziell ausgewählten Komponenten enthalten, aktuell zu sein.
Die Steuerung der Strukturbildungsprozesse und Eigenschaften von FKB besteht in der Bildung durch deren Hydratation von Kolloidlösungen mit den Teilchengrößen 1-100 nm, die ein hohes Niveau der Oberflächenenergie haben und als Zentren der Kristallbildung sowohl auf der Oberfläche des Porenraums des zu injizierenden Stoffes, als auch im Porenraum des Bodens dienen, indem sie die Bildung des Kristallaggregats, dargestellt durch verschiedene Produkte der Hydratation, bewirken. Das Injizieren der Bodenstruktur erfolgt dabei im Tränkungsverfahren, bei dem die niederviskose Tränkkomposition, die eine Kolloidlösung mit großem Wasserbindemittelwert enthält, den Kapillar-Poren-Raum des Boden mit weiteren regulierbaren Erhärtung ausfüllt. Auf solche Weise bildet sich die von den natürlichen und technogenen Störungen freie Bodenstruktur, in der offene Kapillare und Poren fehlen. Das ist die Hauptvoraussetzung für die Sicherung hoher Wasserundurchlässigkeit und Festigkeit von Bodenkörpern, bearbeitet mit FKB, die 25-30 MPa bei großem W/Z = 2,0…4,0 erreichen kann. Die Wechselwirkung zwischen der Tränksuspension und Innenoberfläche des Bodens kann physisch-mechanisch, physisch-chemisch und rein chemisch sein.

Die Wassersuspensionen in Form von Kompositionen auf der Basis von Feinstbindemitteln stellen die mit Wasser gefüllten Systeme dar, in denen sich feste Teilchen der Bindemittel in der Schwebe im flüssigen dispersen Medium befinden. Die Teilchen des Feinstbindemittels, die eine speziell ausgewählte Mineral- und Körnungszusammensetzung mit der maximalen Korngröße bis 10 μm haben, hydratisieren sich in der Wechselwirkung mit dem Wasser bei hohem Wasserbindemittelwert fast völlig, mit der Bildung von Kolloidlösungen. Die Tränkung erfolgt also mit den Suspensionen, modifizierten Kolloidteilchen und deren Lösungen, die fähig sind, sich im Porenraum des zu tränkenden Materials zu kristallisieren.

Der Prozess der effektiven Bodenverdichtung oder –befestigung im geotechnischen Bau erfordert die Auswahl von Kriterien, die technische Regeln der Ausführung von Injektionsarbeiten bestimmen.

Tab.1:
Chemische Zusammensetzung von FKB

	Ultracem	PFS+	Mikrodur R X
Oxid	Percentage by weight, %		
CaO	43,02	40,39	38,18
SiO2	32,08	27,59	24,29
Al2O3	9,93	13,38	15,65
SO3	-	4,58	5,09
MgO	4,39	3,62	3,08
Na2O	0,312	2,34	3,05

Für die Verdichtung des Bodens können W/B-Wert der Suspension, Befestigungsradius, Injektionsdruck der Tränkkomposition, Verhältnis der Bodendispersität und des Feinstbindemittels zu solchen Kriterien werden. Für die Erhaltung der Naturstruktur des Bodens ist es erforderlich solchen Injektionsdruck zu wählen, der die Ausfüllung des Porenraums ohne Störung deren Naturstruktur im Tränkungsverfahren sichern würde.

Als Tränksuspensionen für die Verdichtung und Befestigung der Bodenstruktur wurden besonders feindispersen mineralische Kompositionen mit verschiedenem Massenverhältnis verwendet, die die Minerale des Portlandzementklinkers, amorphe Kieselerde, Kalziumaluminiumsilikate, Kalziumhydroxid und Kalziumsulfat enthalten. Deren Dispersität wurde dabei nach dem Kriterium d_{85} unter 5 µm bewertet, mit der Kontrolle der Körnungszusammensetzung in Bezug auf die Größen d_{10} und d_{50} . (Tabelle 2)

Tab.2:
Verteilung von Partikeln in FKB

Dispersion	Ultracem	PFS+	Mikrodur R X
d5	0.432	0.552	0.594
d10	0.689	0.800	0.811
d20	0.979	1.120	1.144
d50	1.678	1.910	2.254
d85	3.897	4.452	4.612
d95	5.501	6.401	6.512
d100	8,610	10.864	10.867

Für die Tränkung der Bodenstruktur wurde die Suspension zubereitet, deren Hauptparameter niedrige Viskosität und Sedimentationsbeständigkeit waren.

Die Viskosität wurde durch die Auslaufzeit einer Liter Suspension aus dem Marsch-Trichter ermittelt. Der Charakter der Änderung der Lösungsviskosität in Abhängigkeit von W/B-Wert und Zeit hat gezeigt, dass sich für die W/B-Werte = 3,0 und höher die Viskosität der Suspension in geringem Bereich ändert und für die genannten W/B-Werte fast gleich ist und der Wasserviskosität nah ist. Die Wasserviskosität, die mit Hilfe des Marsch-Trichters bei 20°C ermittelt wurde, beträgt ca. 28 s. Für die W/B-Werte von 3,0 und niedriger steigt die Viskosität der Suspension proportional der Senkung von W/B-Wert wesentlich. (Abb.1). Zwecks der Senkung der Viskosität der Suspension führte

man in deren Zusammensetzung verschiedene Plastifizierungsmittel in der Menge bis 1,5% von der Masse FKB (Abb.2) ein, was keine negative Wirkung auf die Geschwindigkeit der Bodenbetonerhärtung ausübte. (Abb. 3)

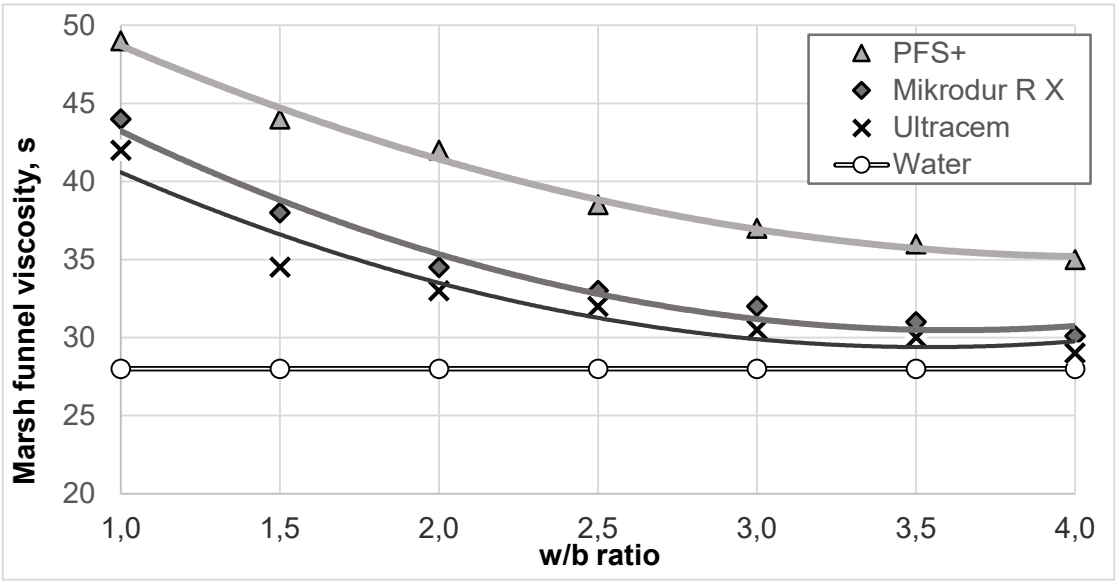


Abb.1: Einfluss der W/B-wert auf Viscosität der FKB-suspension

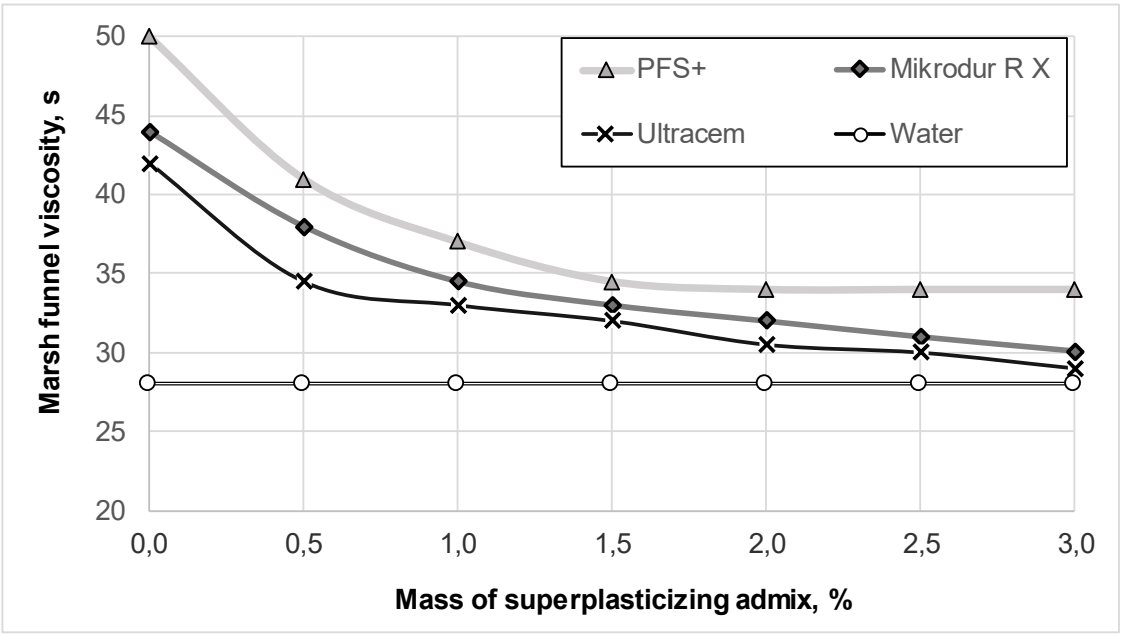


Abb.2: Einfluss der Plastifikator auf Viscosität der FKB (W/B=2.0)

Der wichtige Verfahrensparameter der Injektionssuspension ist deren Sedimentationsbeständigkeit, die von der Dauer und Intensivität der Vermischung abhängt, die durch die Drehgeschwindigkeit der Mischwerkwelle des Aktivators gekennzeichnet wird. Die Drehgeschwindigkeit änderte man im Bereich von 1000 bis 8000 U/Min., und die Zeit der Vermischung – von 5 bis 250 s. Im Ergebnis der durchgeführten Forschungen wurde festgestellt, dass optimale Zeit der Vermischung von Suspensionen 3 - 4 Min. bei 2800 U/Min. beträgt. (Abb. 4) Die Forschung der Kinetik der Viskositätsänderung von nano-

modifizierten Suspensionen bei verschiedenen W/B-Werten hat gezeigt, dass für die W/B-Werte = 2 – 4 und höher die Viskosität der Suspension in geringem Bereich ändert und mit der Wasserviskosität praktisch vergleichbar ist. Die Forschung der Abhängigkeit der Sedimentationsbeständigkeit von Suspensionen auf der Basis von FKB von der Menge von Plastifizierungszusatzmitteln hat gezeigt, dass deren Verwendung in den Suspensionen mit W/B-Werten unter 4,0 am effizientesten ist.

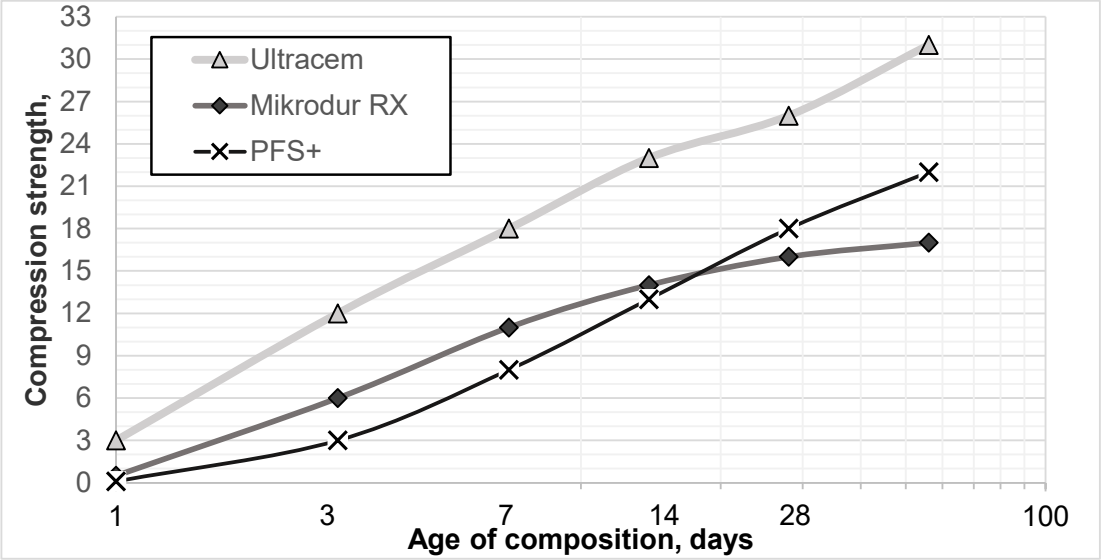


Abb.3: Erhärtung der Bodenbeton mit unterschiedliche FKB (W/B=2.0; T=20°C)

Die Forschung der Änderung der Tränkzeit (T) und des Injektionsdrucks (P) hat gezeigt, dass diese Eigenschaften vor allem von der Konzentration der anzuwendenden Injektionslösung abhängig sind und durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$T = 461 - 40{,}6\ W/B; \quad P = 0{,}233 - 0{,}036\ W/B.$$

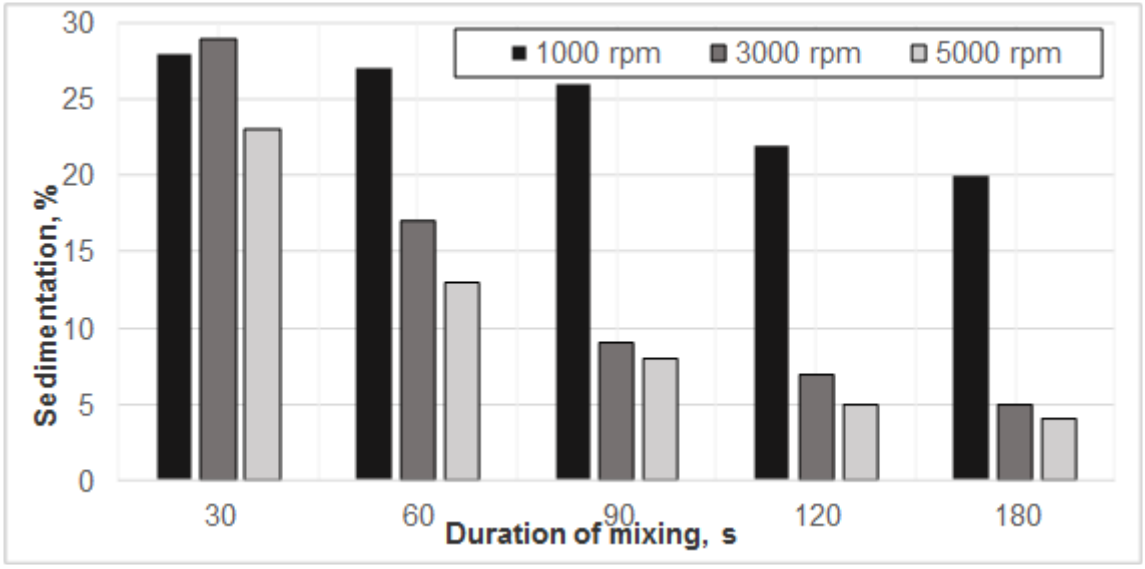


Abb.4: Einfluss der Dauer und Intensität der Vorfereitung von FKB-suspension auf der sedimentation (W/B=3.0; PFS+)

Durch die Verwendung der röntgenografischen Phasenanalyse (RPhA) und Differentialthermo-analyse (DTA) wurde erkannt, dass das Feinstbindemittel in Form eines nanomodifizierten Kolloidsystems einen erhöhten Hydratationsgrad schon in der Etappe der Suspensionszubereitung und Ausführung der Injektionsarbeiten besitzt. Es wurde festgestellt, dass sich im Porenraum des Bodens das Kristallaggregat, das aus den Kristallen des Kalziumaluminathydrats, Kalziumhydroxids, Zementbazillus und Kalziumsulfoferrithydrats besteht, sowie die Gelstruktur, in der die Submikrokristalle von Kalziumsilikathydraten die Dispersionsphase sind, bilden.

Die durchgeführten Forschungen haben gezeigt, dass bei der Bildung der Bodenbetonkörper bei der Durchtränkung deren Struktur mit den Suspensionen auf der Basis von FKB das Erreichen der Druckfestigkeit bis 25-30 MPa beim Wasserbindemittelwert der Tränkkomposition W/B=2,0…4,0 gesichert wird. Die Muster, die durch die Vermischung des vorläufig zerkleinerten Bodens und der Suspension mit W/B=4,0 zubereitet wurden, hatten dabei die Nullfestigkeit (Abb. 5).

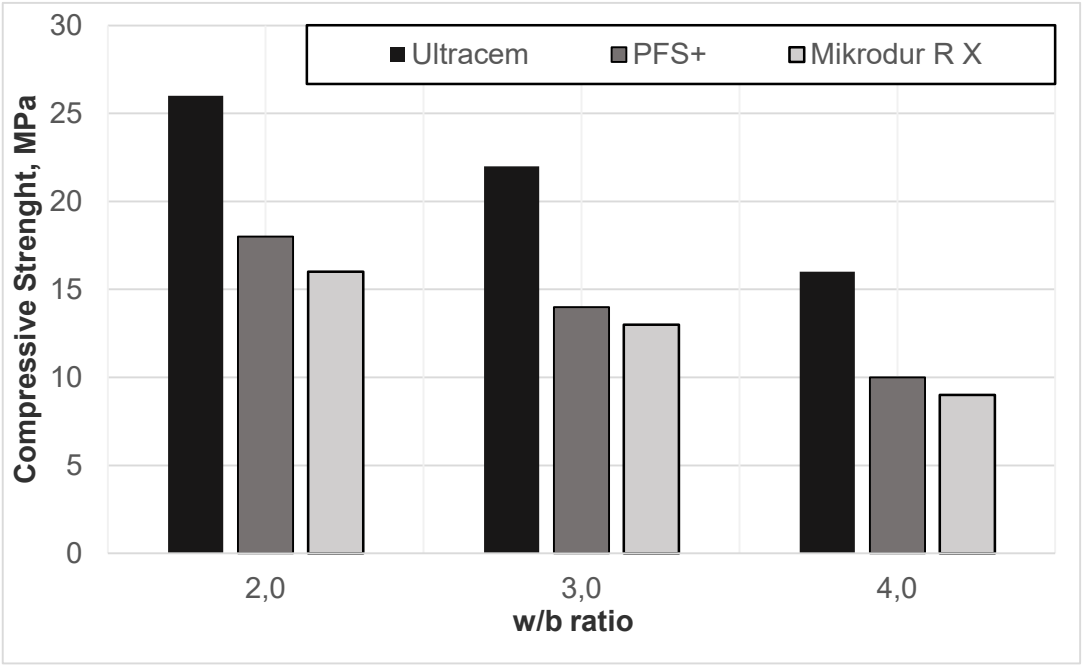


Abb.5: Einfluss der W/B-Wert auf Druckfestigkeit der Bodenbeton mit FKB (28 d.; 20°C)

Die Forschung der Struktur von Bodenbetonkörpern, durchgeführt mit der Verwendung der Elektronenmikroskopie sowie der röntgenografischen Phasenanalyse und Differentialthermoanalyse, hat gezeigt, dass das Feinstbindemittel in Form eines nanomodifizierten Kolloidsystems einen erhöhten Hydratationsgrad schon in der Etappe der Suspensionszubereitung und Ausführung der Injektionsarbeiten besitzt. Es wurde festgestellt, dass sich im Porenraum des Bodens das Kristallaggregat, das aus den Produkten der Hydratation von FKB sowie Produkten dessen Wechselwirkung mit mineralischen Bodenkompositionen besteht. Die Entwicklung der Hydratationsprozesse in dieser Phasengrenzfläche, deren Stärke einige Durchmesser von Atomen oder Molekülen beträgt, die sich unmittelbar auf der Oberfläche von Poren und Bodenkapillaren befindet, unterscheidet sich von den Eigenschaften im Inneren des Phasenvolumens. Im

Inneren des Volumens vom reinen Stoff im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand ist jedes Molekül durch seinesgleiche Müleküle umgegeben. In der Grenzschicht befinden sich die Moleküle in der Wechselwirkung entweder mit verschiedener Zahl von Molekülen oder mit den Molekülen verschiedener chemischer Natur. Je mehr der Unterschied in der Spannung der in jeder der Phasen wirkenden zwischenmolekülaren Kräfte ist, desto mehr ist die Potentialenergie der Phasengrenzfläche. Die Effektivität der Einführung von Teilchen unter 10^{-7}m groß in den Porenraum des Materials, das eine sehr entwickelte Oberfläche hat, basiert im Ganzen auf die Senkung der Energieschwelle des Beginns der Bildung von Kristallhydraten aus der mit den Ionen der Klinkerminerale des Zements gesättigten Wasserlösung als Ergebnis deren Wechselwirkung mit dem Anmachwasser. Das heißt, in diesem Fall wird das hohe Energieniveau der Oberfläche von Nanoteilchen genutzt, die als Zentren der Kristallisation dienen können, indem sie den Prozess der Bildung von Kristallhydraten beschleunigen und die Erhöhung der Festigkeit des Kapillar-Porenmaterials sichern. Die Hydratkeime entstehen in unmittelbarer Nähe von der Oberfläche des Porenraums, da deren Bildung im Lösungsvolumen (im Flüssigkeitsmedium) energetisch weniger günstiger Prozess ist. Hier verlaufen kolloid-chemische Prozesse, in deren Ergebnis sich die Kolloidgele bilden. Die Teilchen neuer Phasen bilden stark gequollene Kolloide infolge der Entstehung von Solvathüllen um sie herum. Im Ergebnis quellen sie auf und geraten nach einiger Zeit in unmittelbaren Kontakt miteinander, indem sie Koagulationsknoten bilden. Aus der stark übersättigten flüssigen Phase der Zement-Wasser-Suspension scheiden sich dreidimensionale Kristallkeime 10^{-9}m groß im Querschnitt aus, die sich danach schnell bis ca. 10^{-7}m vergrößern (koagulieren). Sie lagern vorwiegend auf der Oberfläche des Porenraums ab.

Die Teilchen der Neubildungen kennzeichnen sich durch hohen Dispersionsgrad. Ihre spezifische Oberfläche beträgt 200-400 m^2/g, d.h. die Kristalle von Kalziumsilikathydraten erreichen die Breite von nur 2-3 Elementarschichten. Bei genannter Breite der Kristalle befinden sich von der Hälfte bis 2/3 aller sie bildenden Atome und Ionen auf der Oberfläche, und demzufolge kennzeichnen sie sich durch Vorhandensein freier Energie, die die Verbindung der Teilchen von Neubildungen und die Erhärtung des ganzen Systems bedingt.

Die Kalziumsilikathydrate besitzen die Fähigkeit eine große Wassermenge zu binden, wenn sich wachsende Kristallhydrate bis zur Entfernung von einigen Durchmessern der Wassermoleküle nähern, sie wachsen mit Kristallkeimen der gleichen Phasen im Ergebnis der Fluktuationsverdichtung der Moleküle von gelösten Stoffen miteinander zusammen.

Im Porenraum kann sich das Kristallaggregat, bestehend aus den Kristallen des Kalziumaluminathydrats, Portlandits, Zementbazillus und Kalziumsulfoferrithydrats sowie der Gelstruktur, in der die Submikrokristalle von Kalziumsilikathydraten die Dispersionsphase sind, bilden, was durch die Forschungen der Steinstruktur mit Hilfe der Elektronenmikroskopie bestätigt wird.

Bei der Tränkinjektion der Sandböden entsteht die Kontaktzone im Ergebnis der physisch-chemischen Prozesse, verlaufend zwischen der modifizierten Suspension und Porenoberfläche. Ihrer Zusammensetzung und ihrem Aufbau nach unterscheidet sich die Kontaktschicht scharf vom Zementstein in Rissen und Hohlräumen. Die Forschungen der Kontaktschicht mit Hilfe eines scannenden Elektronenmikroskops zeigten das Vorhandensein von Portlandit, Ettringit und Aggregaten der C-S-H-Phase auf der Oberfläche des Porenraums und sich bildenden Verbundstoffes. Wobei hängt die Zusammensetzung der Kontaktschicht auch von der physisch-chemischen Aktivität von Bodenkomponenten ab. Die Forschung der Reaktionen, verlaufend auf der Oberfläche verschiedener Böden: sauer – mit dem Gehalt von Si02= 65% (Granit, Granulit, Pyro-

xinquarzporphyr); zwischenstehend - mit dem Gehalt von SiO2 = 52-65% (Avgito-Porphir) und basisch - mit dem Gehalt von Si02= 52% (Diabas, Basalt, verwitterter Basalt) sowie Quarz, Albit, Orthoklas und Karbonatgestein (Dolomit, dolomitisierter Kalkstein), hat gezeigt, dass während der Anfangsfrist basische Gesteine etwa mehr Kalk binden, als saure.

Die Analyse der Produkte der Hydratation vom erhärteten Zementstein in der Kapillar-Porenstruktur des Bodens zeigte neben Kalziumsilikathydrat Zementbazillus und Portlandit (Abb. 6).

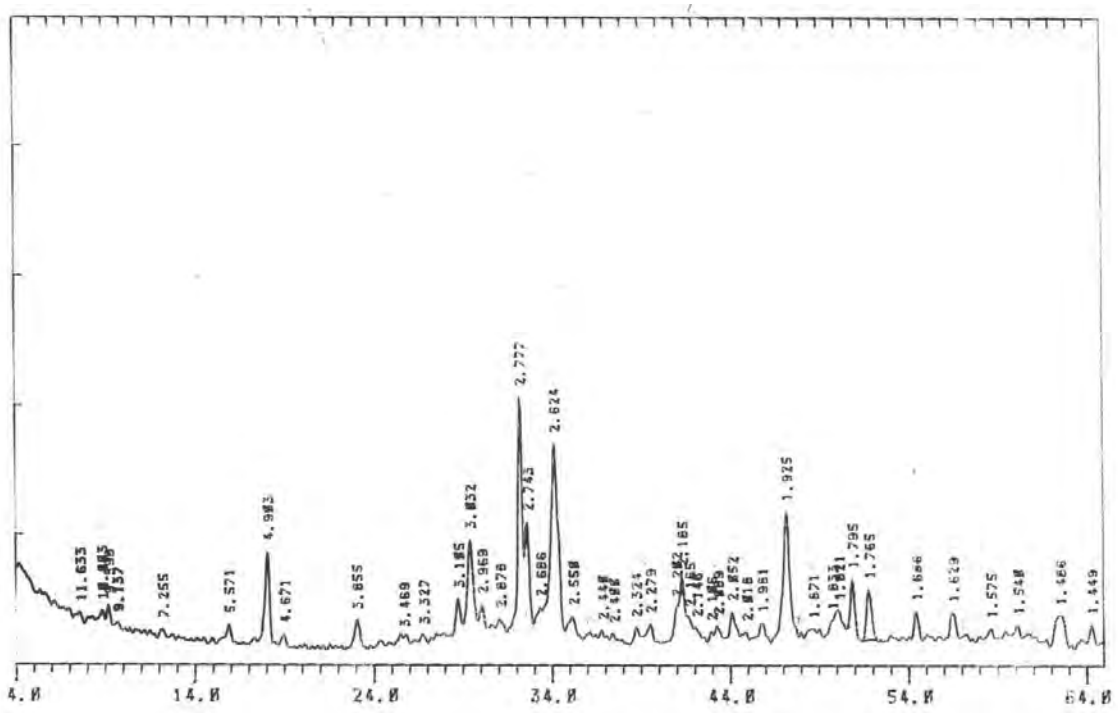


Abb.6: RPhA von Produkten der Hydratation der Kontaktzone von erhärtetem BFDKBM und Boden

Auf den Thermogravigrammen der Muster erkennen sich endotherme Effekte bei der Temperatur 100 – 120 ^{0}C, die auf die Entfernung des schwach gebundenen Wasser und teilweise des Hydratwassers aus der Sulfoaluminatphase verweisen (Abb. 7). Die Dehydratationsprozesse gehen in diesem Temperaturbereich mit dem wesentlichen Massenverlust einher, der an der Kurve TG fixiert wird. Der Endoeffekt im Temperaturbereich 840 – 860 ^{0}C, gekennzeichnet auf den Thermogravigrammen, wiederspiegelt die Kalzitdehydratation. Exothermer Effekt bei der Temperatur 910 – 920 ^{0}C bezieht man in der Regel auf die Hydratation von Tobermoriten. Wie es ersichtlich ist, bestätigen die DTA-Kurven die Resultate der röntgenographischen Phasenanalyse.

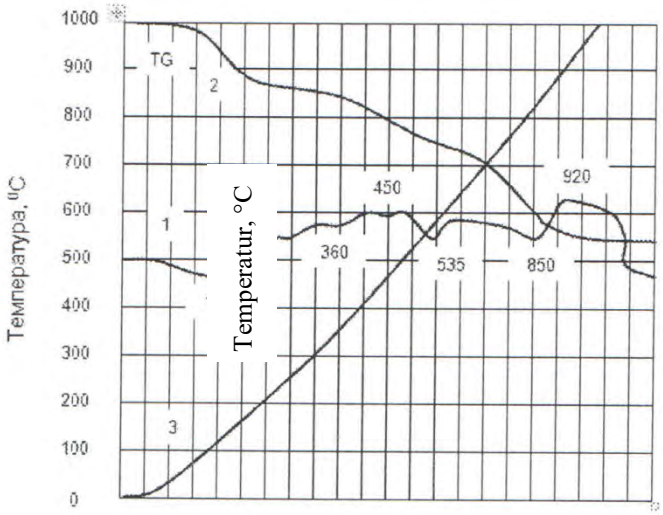


Abb. 7: DTA von Produkten der Hydratation der Kontaktzone von erhärtetem FKB und Boden

Die Befestigung der Bodenkörper nach deren Tränkinjektion auf der Basis von FKB mit hohem Wassergehalt wird also durch die Zusammenarbeit der Strukturelemente des Bodens, des in dessen Poren und Kapillaren erhärteten Zementsteins sowie der Neubildungen an der Innenoberfläche der Kapillar-Porenstruktur wie eines einheitlichen Materials mit ganzheitlicher Struktur gesichert, frei von Innenfehlern.

Technisch-wirtschaftliche Effizienz der Anwendung von Tränkkompositionen auf der Basis von FKB für die Verdichtung und Befestigung der Bodengründungen von Gebäuden und Anlagen wird durch zahlreiche Faktoren bestimmt, unter denen deren Umweltverträglichkeit und die Möglichkeit der Arbeitsausführung unter den maximal umweltfreundlichen Bedingungen wichtig sind.

FKB ermöglicht die Anwendung der Injektion nicht nur als Mittel der Befestigung vom Boden und Erhöhung dessen Tragfähigkeit, sondern aus als Mittel der Umgestaltung des Bodens zu konstruktiven Elementen der Einrichtungen, was die Erhöhung der Tragfähigkeit und Betriebszuverlässigkeit von Gebäuden und Anlagen, in denen der Bodenbetonkörper als konstruktiver Bestandteil des Fundaments angesehen wird, sichert.

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing., Krivchun Stepan SKrivchun@gmail.com
Gorgeostroj
Russian Federation, 117312
Moscow, Vavilova str., 55/7, apt.28

Westphal, T., Bier, Th. A.

About examination of in-situ XRD data by multivariate statistics and representation of heat flow and length change by these data

1. Indroduction

Consecutive in-situ XRD measurements enable quasi-continuous observations of changes in phase composition. Heat released or consumed by such phase transformations can be monitored by calorimetric measurements. Jansen et al. [1] have shown that observed changes in phase composition fit well with calorimetric measurements.
During hydration also particle and pore sizes and shapes as well as pore fillings change. Furthermore, inhomogeneities such as segregation or texture might evolve. These structure forming processes affect technical important properties such as strength, permeability or volume. These processes affect also the diffraction patterns. But the effects on diffraction patterns are often hard or virtually impossible to evaluate. Consequently, it is hard to systematically fit those structure forming processes with XRD results. However, there is a fundamental relationship between structural changes in a specimen and changes in diffraction patterns of this specimen.
Consecutive in-situ XRD measurements result in sets of several hundred XRD patterns. A typical XRD pattern of a cement based material consists of intensities measured at several thousand angular positions. In the view of such an amount of data, it seems reasonable to test if statistical methods could improve the data examination.
“As enormous data sets become the norm rather than the exception, statistics as a scientific discipline is changing to keep up with this development. Instead of the traditional heavy reliance on hypothesis testing, attention is now being focused on information or knowledge discovery." – A. J. Izenman [2]
One of these information discovery methods is the so-called exploratory factor analysis (EFA). EFA is a method for examining a dataset of observed variables for underlying unobserved (latent or hidden) variables. Aim of EFA is to explain all significant variations in the dataset by such latent variables while the number of these latent variables is smaller than the number of observed variables. Results of an EFA are the so-called factors. The factors are characterised by scores and loadings. Scores represent the magnitudes of the latent variables while the loadings describe the relations between latent and observed variables. Performing an EFA is explained in a number of text books about multivariate statistics. A quite comprehensive and fundamental explanation is provided by Tucker & MacCallum [3].
Applied on consecutive in-situ XRD measurements, EFA would result in some factors containing information about structure forming processes. It is assumed that the effect of each process simply superposes the effects of the others. Then measured data of structural developments like length change could be fitted by a multiple linear regression with the factor scores.
Examining consecutive XRD measurements by EFA and using its results for fitting length change data is an unconventional concept. It should be therefore crosschecked. As mentioned earlier, fits between XRD and heat flow data have been established. Thus, if EFA is an appropriate examination method for consecutive in-situ XRD data, EFA results should necessarily fit with heat flow data.

2. Experimental

The study relies on the experimental work of Waida [4]. Her key findings are presented in ibausil paper 21.04. For the actual paper, results of Waida's rapid setting mortar have been re-examined. The mix proportions of this mortar are given in table 1.

Table 1: Mix proportions of the chosen mortar.

CEM I 42,5 R	Quartz sand	Quartz powder	Silica fume	Super plasticiser	Water : Binder
1	1	0.2	0.2	0.02	0.2

The consecutive in-situ measurements were done on a PANalytical X'pert Pro MPD with a PIXcel detector. Copper radiation at 40 kV and 40 mA was used. Spectra were taken in the range of 7.5 to 50 °2θ. The detector was set to maximum active length (3.347°). The resolution was about 0.013° with an effective counting time of 19s per step. The samples were placed in a mould and covered by a Kapton foil. The time from the start of mixing to the start of measurement was about 3 minutes. Each spectrum was acquired in about 5 minutes. In total, 400 consecutive diffraction patterns were taken.
Calorimetric measurements were carried out using an isoperibol calorimeter according to Kuzel [5]. The heat flow was monitored for 30 h.
Length change was measured in a 4 cm × 6 cm × 25 cm shrinkage drain of the company Schleibinger Geräte Teubert u. Greim GmbH. Total measurement time was one day.

3. Data processing

3.1. General outline of the data processing procedure

EFA relies on the so-called orthogonal factor model which is give by equation (1).

$$\mathbf{Z}_I = \mathbf{F} \cdot \mathbf{A}^{\mathbf{T}} + \mathbf{E} \tag{1}$$

$\mathbf{Z}_I$ … standardised intensities matrix
$\mathbf{F}$ … factor scores matrix
$\mathbf{A}^{\mathbf{T}}$ … transposed factor loadings matrix
$\mathbf{E}$ … matrix of residual errors

$\mathbf{F}\cdot\mathbf{A}^{\mathbf{T}}$ represent the systematic component while $\mathbf{E}$ represents the random component of the X-ray intensity variations. The orthogonal factor model requires each observed variable to be centred (mean equals zero) and having a variance of one. Consequently, the intensities need to be standardised for each measured position according to equation (2).

$$z_{dt} = \frac{I_{dt} - I_{dm}}{\sigma_d} \tag{2}$$

z_{dt} … standardised X-ray intensity at diffraction angle d and elapsed time *t*
I_{dt} … measured X-ray intensity at diffraction angle d and elapsed time *t*
I_{dm} … average measured X-ray intensity at diffraction angle *d*
σ_d … standard deviation of measured X-ray intensity at diffraction angle *d*

To improve interpretability, VARIMAX rotation was applied. Starting with the first factor, consecutively each factor is rotated to maximise the data variance explained by this factor. Applied on consecutive in-situ XRD data the VARIMAX criterion to be maximised is given by equation (3):

$$v = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[m \cdot \sum_{d=1}^{m} \left(\frac{a_{di}^2}{h_d^2} \right)^2 - \left[\sum_{d=1}^{m} \frac{a_{di}^2}{h_d^2} \right]^2 \right] \Big/ m^2 \right\} \tag{3}$$

v … VARIMAX criterion
i … factor index
d … diffraction angle index
n … number of factors
m … number of diffraction angles
a_{di} … loading of diffraction angle d on factor i (i.e. correlation coefficient of diffraction angle d and factor i)
h_d … communality for diffraction angle d

After VARIMAX rotation, the rotated factor loadings can now be used to calculate the factor scores after rotation according to equation (4):

$$\mathbf{F}^{rot} = \mathbf{Z}_I \cdot \mathbf{A}^{rot} \cdot \left(\mathbf{A}^{rot\,\mathbf{T}} \cdot \mathbf{A}^{rot} \right)^{-1} \tag{4}$$

$\mathbf{F}^{rot}$ … factor scores matrix after VARIMAX rotation
$\mathbf{Z}_I$ … standardised X-ray intensities matrix
$\mathbf{A}^{rot}$ … rotated factor loadings matrix
$\mathbf{A}^{rot\mathbf{T}}$ … transposed rotated factor loadings matrix

After EFA, the factor scores were taken for multiple linear regressions with heat flow and length change data. The rather simple linear model is given by equation (5):

$$y = c_0 + \sum_i \left(c_i \cdot f_i \right) \tag{5}$$

y … cumulative heat or length change at a given point in time
i … number of factors
f_{fi} … score of factor i at a given point in time
c_0 … intercept
c_i … regression coefficient for factor i

3.2. Actual data processing procedure

For data evaluation and presentation, Strawberry Perl 5.20.1.1, R 3.0.3, X'Pert HighScore Plus 2.2d in connection with the ICDD PDF-2 database rel. 2008 and Origin Pro 8G were used.
The measured intensities of the consecutive measurements were extracted from the individual files and combined in a matrix with the angles in rows and the elapsed time in the lines by a Perl script. Another Perl script was used to resample the heat flow and length change data so that they match the chronological resolution of the consecutive in-situ XRD measurements. EFA and multiple linear regressions were performed in R.

For factoring, principal component analysis was used. It was conducted in R by using "prcomp" [6]. The principal components with non-random patterns in their score chronology were considered as factors. Then, VARIMAX rotation was performed with these factors. The rotated scores were then used in combination with the according heat flow or length change data for multiple linear regression analysis.
Highscore Plus was used for interpretation of the factor loadings. Highscore Plus is not intended to evaluate correlation coefficients. Therefore, the correlation coefficients had to pretend being intensities. This was achieved by multiplying the values by 100 and separating positive from negative correlation coefficients. The negative signs were inverted. Then, the modified loadings were imported into Highscore Plus and examined like ordinary powder diffraction data.

3.3. Exemplified EFA

The effect of EFA data transformation on the measured data shall be illustrated by an example. The example consists of three diffraction angles with assumed different intensity development: The 1st angle with a continuous intensity decrease, the 2nd angle with a continuous intensity increase and the 3rd angle with an oscillating intensity. The values are listed in table 1.

Table 1: Exemplified factor analysis; intensity development for three different diffraction angles; σ … standard deviation; total intensities and times in arbitrary units, standardised intensities are dimensionless.

	Total intensities			Standardised intensities		
Elapsed time	1st angle	2nd angle	3rd angle	1st angle	2nd angle	3rd angle
1	5000	1000	1050	1,265	-1,265	1
2	4500	1250	950	0,632	-0,632	-1
3	4000	1500	1000	0	0	0
4	3500	1750	950	-0,632	0,632	-1
5	3000	2000	1050	-1,265	1,265	1
mean	4000	1500	1000	0	0	0
σ	791	395	50	1	1	1

The values after standardising are also listed in table 1. As intended, the mean intensities equal zero while the variances and subsequently the standard deviations equal one. The original data were absolute readings. Now, the data represent distances to an according mean value. Standardised intensities below zero indicate intensities below average and standardised intensities above zero indicate intensities above average, respectively.
There should be fewer factors than original variables. Therefore, EFA was performed assuming a maximum of 2 factors. The results are shown in figure 1, the factor scores are in the left and the factor loadings are in the right diagram of figure 1. Obviously, the scores of the 1st factor are continuously increasing. The loadings show a strong negative correlation with the 1st angle, a strong positive correlation with the 2nd angle and no correlation with the 3rd angle. The scores of the second factor are oscillating. Its loadings show no correlation with the 1st and 2nd angle but a strong negative correlation with the 3rd angle.

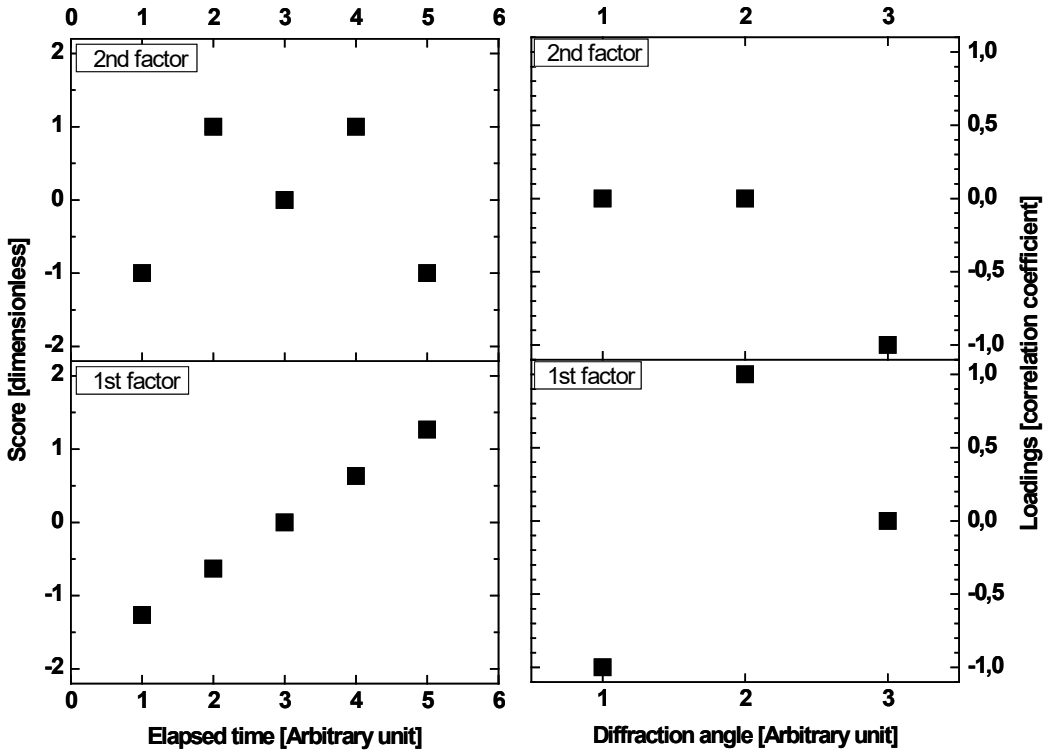


Figure 1: Exemplified EFA, results. Left diagrams show the scores, right diagrams the respective loadings of the supposed two factors.

Considering the standardised intensities, the developments at the 1st and the 2nd angle are exactly opposite. Thus, if one of these angles is positively correlated to a factor, necessarily the other angle is negatively correlated. In the example, this is the case for the 1st factor and the 1st and 2nd angle. The factor scores are continuously increasing. In combination with the loadings this translates into continuously decreasing intensities at the 1st angle and continuously increasing intensities at the 2nd angle.

Be it that the 1st and 2nd angle represent different lines of a single phase. Then, the 1st factor could represent the evolution of a texture. Be it that the 1st and 2nd angle represent diffraction lines of different phases A and B. In this case, the 1st factor could represent the transformation process from A to B.

The interpretation of the 2nd factor requires further considerations. A directional process such as the hydration of cement should normally not result in oscillating intensities. Oscillating intensities could result from superposing processes or from oscillating ambient conditions. No further indications for such conditions are given in the actual example. Thus, the 2nd factor cannot be interpreted and should therefore be regarded as error or noise.

The result of EFA on the actual example would be that the intensity variations are caused by a single process and biased by noise.

4. Results
4.1. Experimental data

The changes in phase composition are depicted in figure 2. In the left diagrams of figure 2, the first and the last measurements are shown. The right part shows the evolution of diffraction signals for the most prominent changes. Diffraction signals of anhydrite and gypsum disappear while those of ettringite increase. Gypsum signals vanish during the first hour but it takes about 10 hours for anhydrite signals to disappear. Ettringite signals increase strongly during the first hour and remain almost stable for the remaining time.

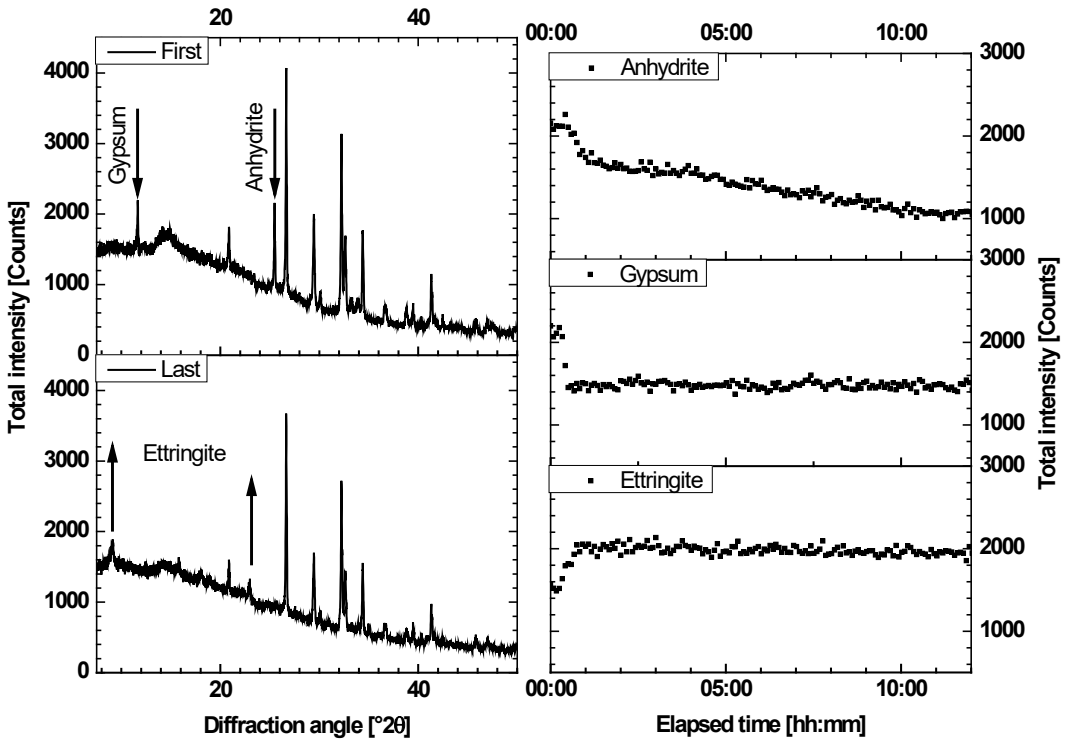


Figure 2: Results of consecutive in-situ XRD of the hydrating Portland cement mortar. The left part compares first and last measurement. Most conspicuous changes are marked by arrows: Ettringite intensities grow while those of anhydrite and gypsum disappear. The right part shows the intensity evolution at the according highest peaks of anhydrite, ettringite and gypsum.

The mirrored developments of gypsum and ettringite signals suggest that when the gypsum was consumed, the ettringite formation stopped. The disappearing anhydrite signals are apparently unconnected to any XRD-detectable hydration product.
Figure 3 shows the cumulative heat and the length change during the first 24 hours. During the first hour the mortar has a pronounced shrinkage period. Then the shrinkage rate decreases strongly. After ca. 18 hours shrinkage is slightly intensified again. Such a three-stage pattern can also be found in the cumulative heat curve. An initial, two hours lasting stage of rather intense heat release is followed by a 16 hours lasting stage of greatly reduced heat release. This is followed by a stage in which heat release is significantly intensified again.

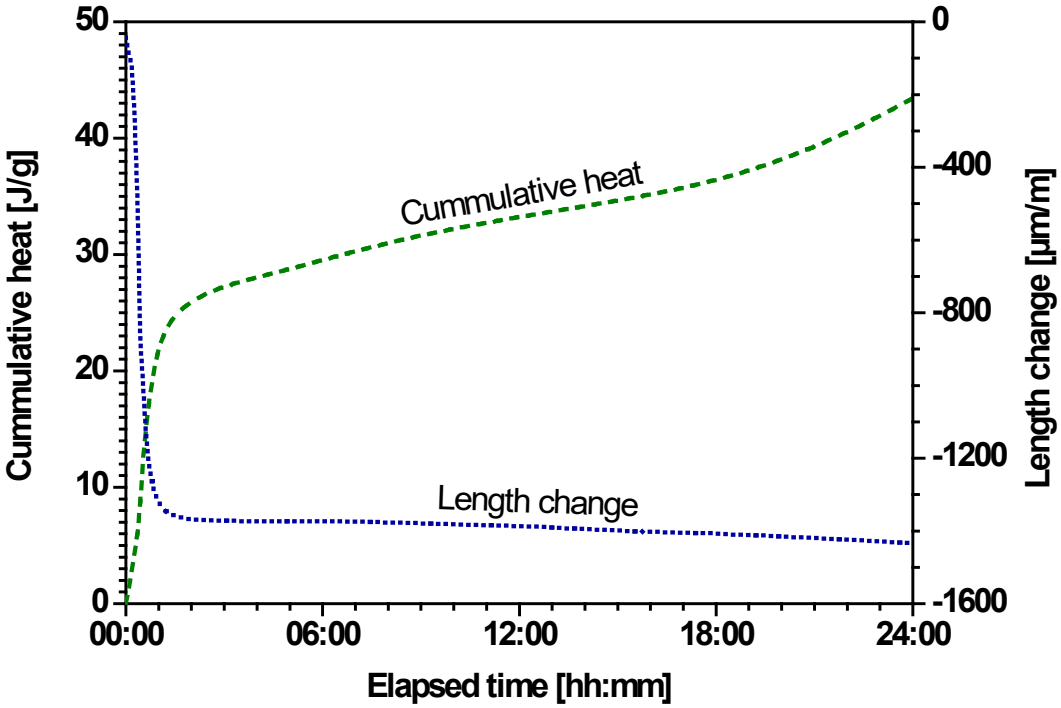


Figure 3: Results from heat flow and length change measurements of the Portland cement mortar.

4.2. EFA

Three factors were found. The according scores and loadings are depicted in figure 4.
The first factor is positively correlated with with diffraction background in the range between approx. 28°2θ to 32°2θ as well as with the (1 0 1) diffraction line position of portlandite. Negative correlations can be found in particular for diffraction background in the range between approx. 13°2θ to 23°2θ as well as for diffraction line positions of alite. The scores increase continuously in the approximate range from -1.9 to +1.8. The first factor is considered to be the hydration process alite due to the opposite correlations of alite and portlandite signals as well as the score evolution.
The second factor shows positive correlation for background ranges below 9°2θ and between 30°2θ and 45°2θ. Negative correlations exist for diffraction lines of the raw materials and quartz in particular. The scores increase until approximately 18 hours elapsed time in the range from -3.4 to 2.3. During the experiment quartz is rather inert. The intensity loss for quartz is therefore likely to result from changes in the specimen's structure like the formation of a surface layer by hydration products.
The third factor shows positive correlation particularly for gypsum diffraction lines and negative correlation for ettringite diffraction lines. The scores decrease rapidly during the first hour and slower in the next hour from 8.4 to -1.7. Then they increase continuously from -1.7 to about 1. So, the third factor represents mainly the consumption of gypsum while ettringite is formed.

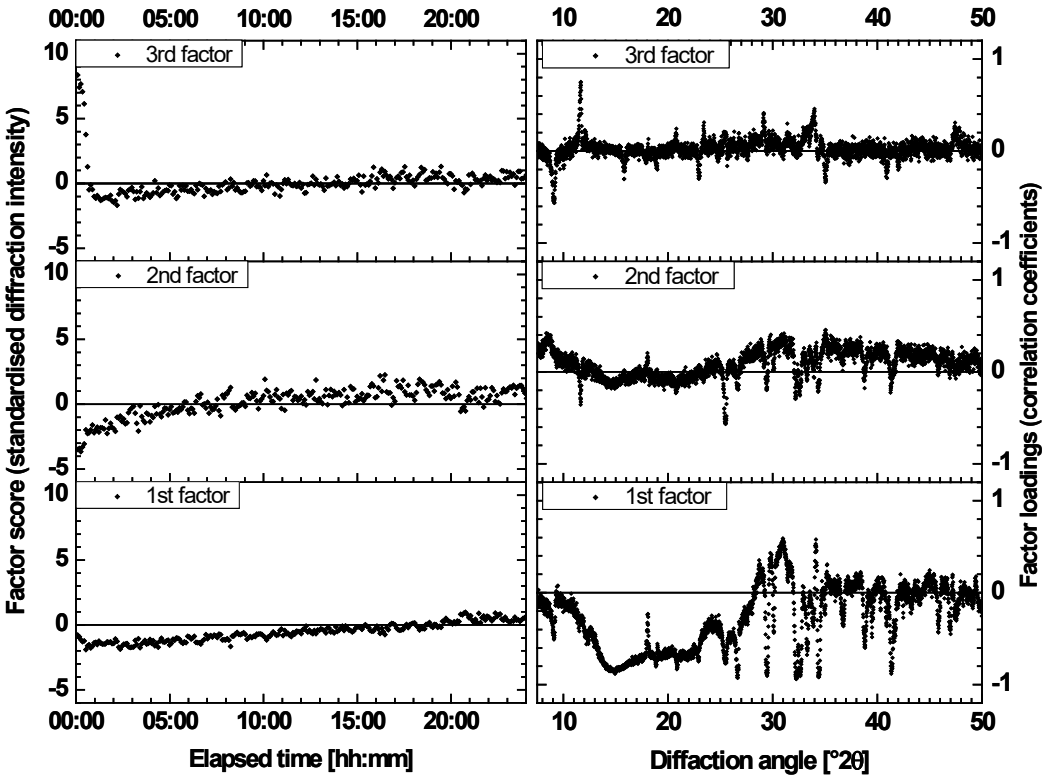


Figure 4: EFA results of consecutive in-situ XRD measurements. Three factors were obtained. Scores are shown in the left and loadings are shown in the right diagrams.

4.3. Multiple linear regressions

It was possible to fit heat flow and length change data by the score values of the three factors. Figure 5 depicts the results of the regression analysis with heat flow and figure 6 with regression analysis length change data. The upper diagram compares measured and calculated heat flow and the lower diagram measured and calculated length change. Table 2 reports the obtained values for intercepts, regression coefficients and coefficients of determination. The coefficients of determination are larger than 0.9 and thereby testify good correlations between the XRD data and the heat flow and length change data.

Table 2: Results from multiple linear regressions of factor scores with measured heat flow and length change respectively. The linear model was given by eq. (5).

	Portland cement mortar	
	cumulative heat	length change
Intercept c_0	37.2 J/g	-1382 µm/m
Regression coefficient c_1	8.1 J/g	-41 µm/m
Regression coefficient c_2	1.9 J/g	-66 µm/m
Regression coefficient c_3	-2.4 J/g	114 µm/m
Adjusted R^2	0.926	0.930

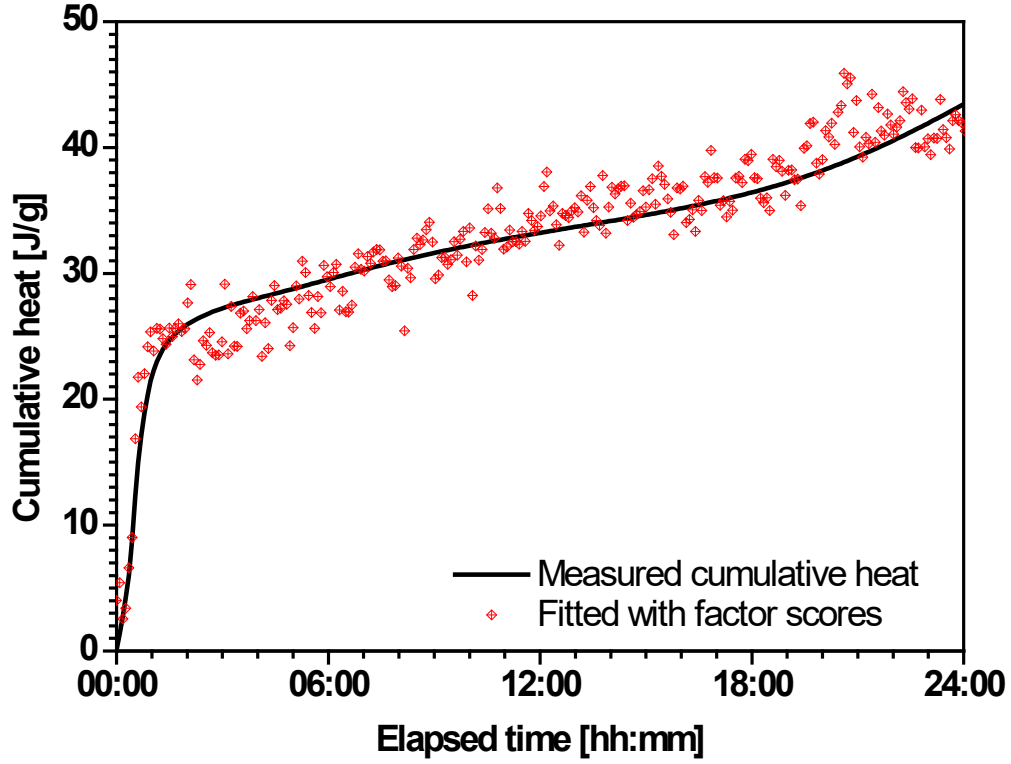


Figure 5: Regression analysis of factor scores with heat flow data. The compares measured and fitted cumulative heat.

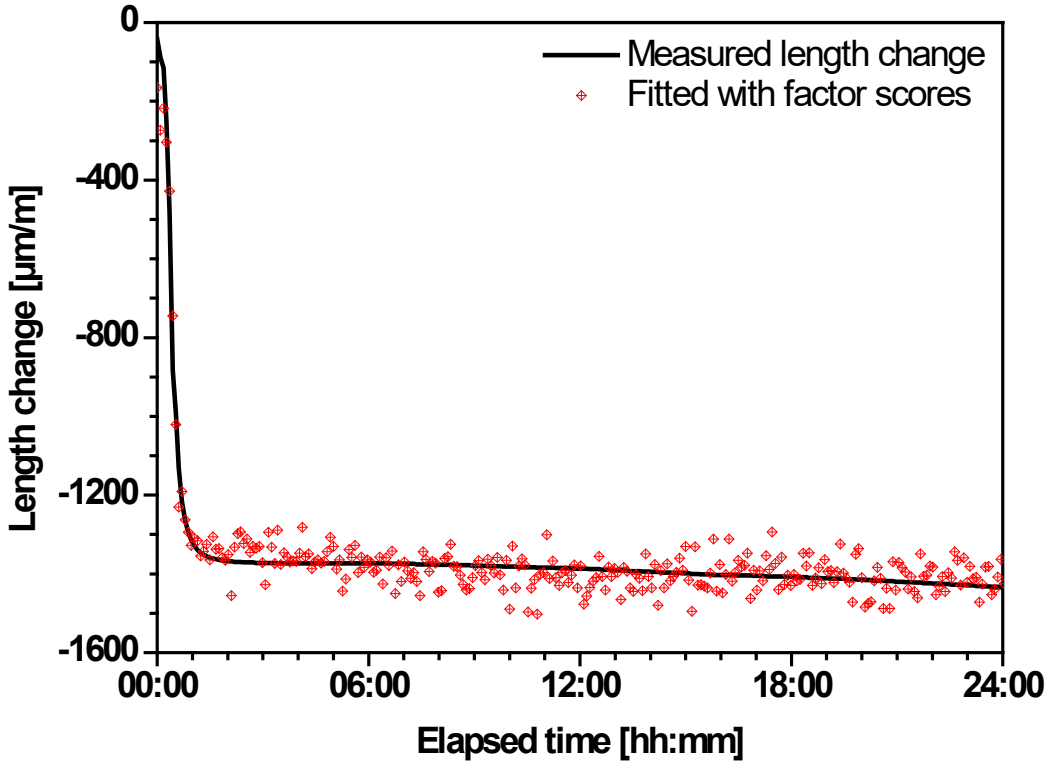


Figure 6: Regression analysis of factor scores with data from shrinkage measurements. The compares measured and fitted length change.

5. Discussion

5.1. General remarks

The study combines well established the methods in-situ XRD and EFA in a rather unconventional way. Consequently, a rather simple example was chosen to demonstrate how it works.
EFA is usually applied on stationary data. But in the actual study it has been applied on non-stationary data. So, the latent variables analysed by EFA do not represent intrinsic properties but processes of property evolution.
Powder XRD requires finely ground and homogenous samples. Structural properties like particle and pore size as well as inhomogeneities could affect length change. A link to length change data was to be found. So, sample conditions were accepted which are rather unfavourable for XRD. Usually such unfavourable sample conditions make a conventional evaluation complicate or even impossible. Actually, the raw data were used for a rather unconventional evaluation method. So the restrictions valid for conventional evaluation methods do not necessarily apply here. The limitations of the presented method are yet to be found out.

5.2. EFA

Performing an EFA and its results can be contemplated under several aspects.
EFA uses an orthogonal linear model data. Thus, it distinguishes between independent features that might be superposed and therefore indistinguishable in the original data set. These features are in the actual case composition or structure changing processes. So, EFA could be understood as a deconvolution method for effects of independent processes.
As mentioned earlier, principal component analysis is used for factoring. All principal components with random scores are considered as error or noise and are sorted out. So, EFA could be understood as a noise filter for consecutive in-situ XRD data.
EFA merges similar patterns of intensity development into the factors. Each factor has two separate sets of information. The scores contain chronological information and the loadings positional information. So, EFA could be understood as a method to separately summarise chronological and positional information.
Westphal et al. [7] reported about the identification of hemihydrate in factor loadings. The X-ray intensities at line position of hemihydrate were at background level. However, the intensity variations at those line positions showed a distinctive pattern different from that of the background. And the conclusion was that if something varies distinctively it must be present. This means EFA can help to identify phases which were not identified by conventional evaluation, although it has not been the case in the actual study.

5.3. Multiple linear regressions

EFA sorts out noise. Thus, this data transformation is not lossless. If correctly applied, EFA should preserve significant information about the variance in the data set. It should therefore be demonstrated that EFA actually did preserve this significant information. Jansen et al. [1] have shown that it is possible to calculate the heat flow with results of quantitative phase analyses from consecutive in-situ XRD data. Thus, consecutive in-situ XRD and heat flow data should correlate if no significant information was lost during data transformation. The good correlation of factor scores and heat flow data is evidence that significant information was preserved.

For heat flow, the correlation coefficient for the 1st factor has a far larger absolute value than the others. So, the 1st factor seems to be more important for the sample's heat flow than the others. This is a plausible result, since the 1st factor was considered to represent the alite hydration.
For length change, the correlation coefficient for the 3rd factor has a far larger absolute value than the others. So, the 3rd factor seems to be more important for the sample's length change than the others. Again, this is a plausible result, since the 3rd factor was considered to represent gypsum consumption and ettringite formation.

6. Conclusion

The application of EFA on data from consecutive in-situ XRD measurements has been demonstrated. EFA provides an alternative way to examine processes in the sample ongoing during the experiment. Besides phase transformations, those processes may include structural evolutions such as segregation or the formation of a texture.
EFA can be used to link numerically variations in diffraction data with according changes of sample properties like dimensional change. Thereby EFA provides a way to analyse causations of such property variations numerically.

References

[1] Jansen, D., Goetz-Neunhoeffer, F., Lothenbach, B. & Neubauer, J., 2012: The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. Cement and Concrete Research 42, 134–138.

[2] Izenman, A. J., 2013: Modern Multivariate Statistical Techniques. Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, p. vii.

[3] Tucker, L.R. & MacCallum, R.C., 1997: Exploratory Factor Analysis. unpublished manuscript, online available from http://www.unc.edu/~rcm/book/factornew.htm (Nov. 7th, 2014).

[4] Waida, S.; Bier, Th.A., 2015: Einfluss von Fließmitteln auf das Erstarrungsverhalten hochfester Mörtel. 19th ibausil.

[5] J. Kuzel, J., 1984: Ein leistungsfähiges Wärmeleitungskalorimeter. TIZ-Fachberichte 108 (1).

[6] The R Core Team, 2014: R: A Language and Environment for Statistical Computing - Reference Index. R Foundation for Statistical Computing, Vienna University of Economics and Business, http://www.r-project.org.

[7] Westphal, T., Bier, Th. A., Takahashi, K., Wahab, M., (submitted): Using exploratory factor analysis to examine consecutive in-situ XRD measurements, Powder Diffraction.

Corresponding author:

Dr. Torsten Westphal (torsten.westphal@ikgb.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Keramik, Glas- & Baustofftechnik
Leipziger Str. 28
D-09599 Freiberg
Germany

Knöpfelmacher, A.; Rickert, J.

Influence of increased alternative fuel use on clinker composition, microstructure and clinker melt viscosity

1. Introduction

The use of alternative fuels is increasing constantly. Conventional fuels have been replaced by alternative fuels, such as high caloric fractions from industrial and municipal waste as well as sewage sludge, animal meal and used tyres. European cement plants with clinker production have already achieved substitution rates of approx. 34 %, in Germany an average of 62 %, in some particular cases even up to 100% of alternative fuels have used. Those fuels must comply with various demands such as the calorific value, the maximum particle size and composition to ensure process stability and clinker quality when utilized in the rotary kiln. The impact of fuel ashes particles on the clinker melt viscosity and on the clinker composition is discussed.

2. Experimental program
2.1 Raw Materials
2.1.1 Alternative fuels and ashes

For the experimental part commercial available alternative fuels (domestic waste, sewage sludge, animal meal und used tyres) respectively their ashes were used. The fuel ashes were prepared according to DIN EN 15403 at 550 °C.

2.1.2 Synthetic raw meal for the clinker production

For the clinker production two synthetic raw meals (R1, R2) with different alumina ratios (AR) were used. The AR is defined as the mass ratio between Al_2O_3 and Fe_2O_3. Both raw meals were prepared from chemically pure constituents ($CaCO_3$, SiO_2, $Al(OH)_3$, Fe_2O_3, MgO, K_2CO_3, $NaHCO_3$, TiO_2, $CaSO_4*2H_2O$) with AR of 1.2 and 1.7 respectively.

2.1.3 Synthetic interstitial mass mixtures for viscosity measurements

By Methanol/Salicylic acid (M/S) digestion of the laboratory clinker samples silicate phases and free lime were dissolved and the interstitial mass of the samples remained. For viscosity measurements synthetic interstitial mass samples were composed according to the composition of the remains after M/S digestion of the clinkers.

2.2 Experimental Process

Ash free reference clinkers were produced from R1 and R2.
Additionally, ashes of domestic waste, sewage sludge, animal meal and used tyres were mixed with R1 and R2. The respective ash content was calculated according to the thermal input of the respective alternative fuel. It was assumed that, for the production of one ton of clinker, 3800 kJ of energy is required and 100 % alternative fuel be used. All raw meal and fuel ash mixtures were slurred with water, dried at 105 °C, crushed and burned at 1450 °C for 60 minutes in a laboratory chamber furnace. After burning the samples were cooled in two steps. Firstly, clinker samples were

cooled in the furnace chamber to a temperature of 1150 °C with a rate of 600 °C/h. Immediately after that, the samples were removed from the kiln and cooled at room temperature.
The chemical compositions of fuel ashes, clinker samples and interstitial mass samples were investigated by X-ray fluorescence (XRF). The mineralogical composition of fuel ashes and laboratory clinker samples was carried out with X-ray diffraction (XRD). Powder mounts were analysed within a diffraction angular range of 5 – 80° (2 Theta). The XRD patterns were quantitatively evaluated with the Rietveld refinement method. For the microstructural examination the clinker samples were embedded in epoxy resin under vacuum. After curing, polished sections of the embedded samples were produced. The polished sections were etched with a 10 % KOH solution as well as an alcoholic dimethyl ammonium citrate (DAC) solution for several seconds, respectively, and then investigated with an optical microscope under reflected light.
For viscosity measurements the molten synthetic interstitial mass mixtures were quenched at 1450 °C by pouring into water to obtain an amorphous state. The viscosity of these samples was measured by a high temperature viscometer. The measurements were performed at four different temperatures (1300, 1350, 1400 and 1450 °C).

3. Results and discussion
3.1 Alternative fuel ashes

The knowledge about chemical and mineralogical composition of the alternative fuel ashes provides basics regarding the understanding of the ash impact on clinker. In table 1 the chemical composition of the ashes is shown.

Tab.1: Chemical composition of the alternative fuel ashes in mass %

Parameter	domestic waste	used tyres	animal meal	sewage sludge
CO_2	4,8	2,22	2,01	2,35
H_2O	0,23	3,74	0,69	2,12
CaO	11,59	20,9	35	14,25
SiO_2	39,26	23,08	2,64	16,34
Al_2O_3	11,51	4,92	0,13	5,59
Fe_2O_3	8,1	1,99	0,33	5,25
SO_3	1,95	10,25	2,1	0,81
TiO_2	1,55	0,27	0,01	0,96
P_2O_5	0,42	0,33	33,87	28,02
Mn_2O_3	0,14	0,04	0,01	0,08
MgO	1,58	7,55	1,31	10,89
K_2O	1,07	0,57	4,73	1,09
Na_2O	8,76	0,73	6,01	0,71
Na_2Oequ	9,46	1,1	9,12	1,42
Cl^-	3,91	6,55	3,69	n. d.
S^{2-}	0,87	3,86	n. d.	n. d.

n. d.: not determined

The ash types differed particularly in their CaO/SiO_2 ratios which is a crucial parameter for the clinker production. The domestic waste ash contained the highest amount of silica and showed the highest alkali content of 9.5 mass %. The CaO/SiO_2 ratios in used tyres ash and sewage sludge ash were approximately 1. The animal meal ash had a marginal content on silica but showed the highest calcium content of 35 mass %. The animal meal and sewage sludge ashes exhibited high phosphate levels (28.0 and 33.9 mass % respectively).

The mineralogical composition of the investigated ashes varied according to the variations of the chemical composition. All ashes showed different levels of calcite and quartz. Alkalis were mostly bound in alkali chlorides (sylvite and halite). The domestic waste and sewage sludge ashes had glass contents of 20 mass % and 60-70 mass %, respectively. In the animal meal ash phosphorus was mainly bound in crystalline phases (calcium magnesium phosphates), which made up about 60-75 mass % of the ash. The sewage sludge ash with its slightly higher phosphorus content contained only 5-10 mass % of calcium magnesium phosphates. It can be assumed that the residual phosphorus was incorporated in the glass phase of the sewage sludge ash. All ashes also showed certain proportions of fuel specific phases. For instance, in the used tyres ash zincite occurred and in domestic waste ash rutile was present.

3.2 Clinker samples

The results for the laboratory clinker samples produced from raw meal R1 are presented in this chapter. However, the results principally also apply for the laboratory clinker samples produced from raw meal R2.

3.2.1 Mineralogical composition

The results of the XRD analyses on the laboratory clinker samples revealed a decrease of alite and an increase of belite in all investigated clinker samples with ash addition compared to the respective reference sample without ash (see table 2).

Tab.2: Phase composition and lime saturation factor (LSF) of the R1 (R2) clinker samples in dependence of the ash type

Clinker phases	Clinker sample / ash in raw meal in mass %				
	Reference Clinker / 0	Clinker with used tyres / 3.4	Clinker with domestic waste / 6.8	Clinker with sewage sludge / 7.4	Clinker with animal meal / 4.6
C_3S	59.2 (56.8)	55.0 (54.1)	36.8 (35.3)	33.1 (29.0)	24.0 (20.0)
β-C_2S	9.2 (13.1)	23.2 (20.6)	34.4 (38.2)	35.4 (34.0)	34.7 (35.9)
α-C_2S	7.2 (4.7)	- (1.0)	5.0 (1.0)	9.2 (8.2)	12.5 (11.4)
C_3A cub.	0.5 (0.8)	<0.5 (4.0)	<0.5 (0.6)	1.5 (2.7)	0.8 (2.0)
C_3A orth.	10.9 (13.0)	5.7 (6.6)	10.8 (14.4)	3.5 (6.8)	5.3 (11.0)
C_4AF	11.7 (9.4)	14.3 (11.6)	11.5 (9.5)	13.0 (13.4)	12.3 (10.4)
free CaO	- (traces)	- (traces)	- (traces)	2.5 (2.8)	8.5 (8.6)
LSF	92 (93)	90 (91)	84 (84)	89 (89)	94 (94)

The clinker mineralogy was changed according to the chemical composition of the ashes. The main impact of the ash addition on the phase composition can be noticed in the contents of alite and belite. The least shift in the silicate phase contents compared to the reference clinker was caused by the addition of used tyres ash. Here, the alite content decreased by only 4 mass %. The iron oxide content of used tyres ash changed the ratio of the interstitial mass phases of this sample in which the C_4AF phase dominated. Significant decreases in alite contents were observed in clinkers with domestic waste, sewage sludge and animal meal ashes. The alite content decrease of clinker with domestic waste ash correlated with the strong decrease of the lime saturation factor (LSF) of this sample (84) compared to the reference sample (92). In case of clinker with sewage sludge and animal meal ash, the high phosphorus contents of these ashes impeded the formation of alite via stabilization of belite [1, 2]. An

enhanced formation of α-C_2S, which is typical for clinker with high phosphorous contents [1], was also observed in these clinkers. The way in which phosphorus is bound in the ashes, i. e. predominantly in amorphous phases (sewage sludge ash) or in crystalline phases (animal meal ash) seems to be important for the extent of belite stabilization. Despite its higher P_2O_5 content of 1,51 mass %, the clinker sample with sewage sludge ash contained higher amounts of alite than the clinker sample with animal meal ash (1,33 mass % P_2O_5). In all clinker samples the high alkali orthorhombic modification of C_3A predominate over the low alkali cubic modification. This can be attributed to the high alkali contents (1,17-1,6 mass % Na_2O_{equ}) of the samples.

3.2.2 Clinker microstructure

The measured phase compositions correlate well with the observations in the optical microscope. The structure of the reference clinker sample was pronouncedly alite rich and homogeneous. The C_3A crystals were strongly elongated, which is typical for the alkali rich orthorhombic or monoclinic modifications. The cooling procedure let to a very coarsely crystalline matrix and corrosion of alite in contact with C_3A which is typical for C_3A-rich clinker.
Two main microstructural features distinguished the clinker sample with domestic waste ash from the reference clinker. Firstly, the belite content was much higher, which can be assigned to the reduced lime saturation of the clinker sample resulting from the addition of the silica rich ash (cf. chapter 3.2.1). Secondly, the belite crystals contained inclusions of alkali sulfates which were not observed in the reference clinker. The formation of these inclusions was probably caused by the high amount of alkalis in the domestic waste ash.
The used tyre ash caused a significantly higher amount of belite clusters compared to the reference clinker. The clusters had diameters of up to 600 µm.
Both clinker samples with fuel ashes rich in P_2O_5 (sewage sludge ash, animal meal ash) contained very low amounts of alite and large clusters of belite and free lime. These mixed clusters are a typical microstructural feature of clinkers with fuel ashes rich in phosphorous. The alite crystals were very large (up to 80 µm) and had a unique shape (Figure 2). Furthermore alite was distributed very inhomogenously in the structure.

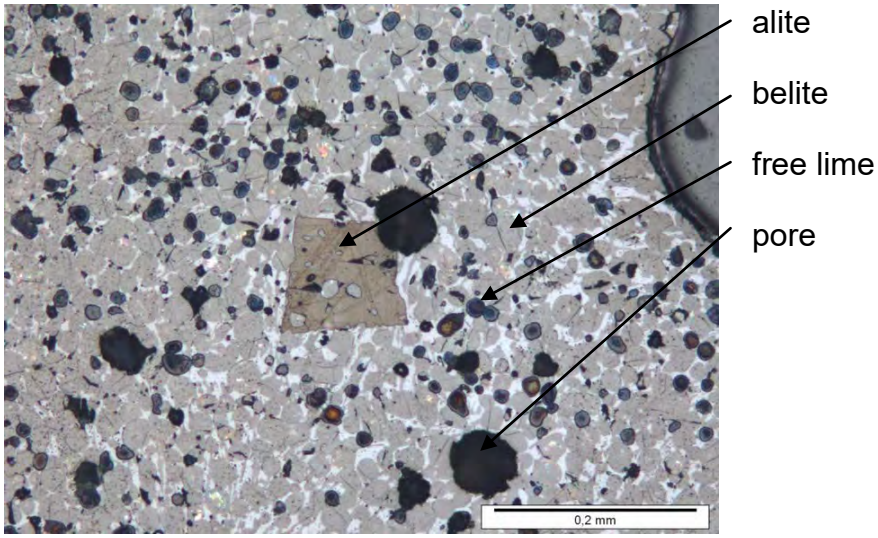


Figure 2: Microstructure of R1 with 4.6 mass % animal meal ash.

3.3 Viscosity of clinker melts

The temperature dependent analysis of the viscosity of the synthetic interstitial mass samples shown in Figure 3 reveals that the viscosity tends to increase with increasing AR. It is assumed that aluminum is a network forming component and the increasing content of aluminum oxide closes the disconnection points in a glassy molten system, resulting in an increase of the viscosity of the system [3]. The introduction of fuel ashes in the analysed systems led to a decrease of the melt temperature and consequently to a decrease of the clinker melt viscosity (Figure 3). A further increase of the ash content led only to minor changes in the results.

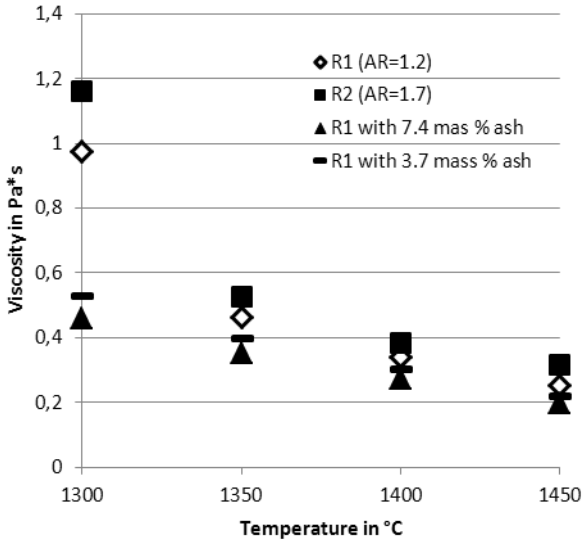


Figure 3: Viscosity of reference clinker samples (R1, R2) and clinker samples with different sewage sludge ash contents (share rate 22 turns per second).

The results of all measurements combined also reveal a general increase of the viscosity of the melt with increasing Al_2O_3/Fe_2O_3 ratios in the synthetic interstitial mass mixtures for all temperatures within the investigated range (Figure 4).

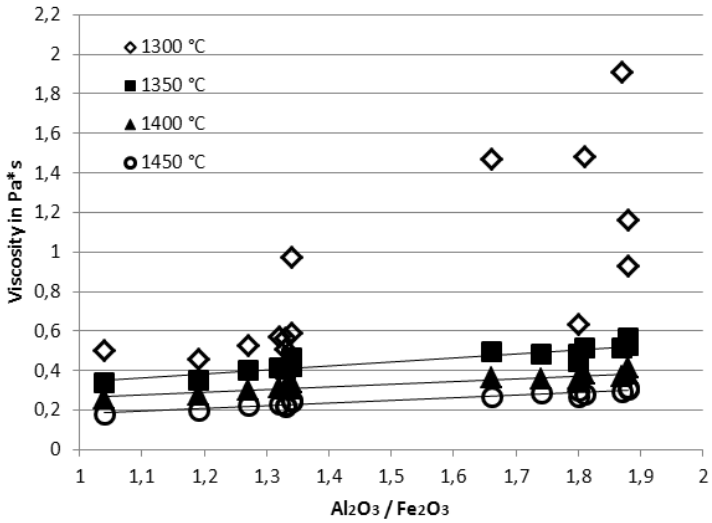


Figure 4: Viscosity as a function of the Al_2O_3/Fe_2O_3 ratio in the interstitial mass.

4. Conclusions

The results show, as expected, that the calcium and silicon contents of the fuel ashes affected the silicate phase formation in clinker. The alite content in the laboratory clinkers decreased with the addition of fuel ashes in the following order: used tyres, domestic waste, sewage sludge and animal meal. The significant phase changes were obtained assuming the theoretical approach of 100 % use of the respective alternative fuel. The attained results reveal the absolute necessity of particular consideration of the respective fuel or ash composition for the design of the raw meal composition. In cement plants such phase changes are prevented by careful adjustments of the raw meal composition according to the respective ash composition and amount. If animal meal and sewage sludge is used, the impact of phosphorus and potassium incorporation into the silicate phases of the clinker must be considered.
The results of the viscosity investigations show that the alumina ratio of the raw meal influences the viscosity of the clinker melts. The viscosity of the clinker melt tends to increase with an increasing alumina ratio. In general the introduction of the investigated fuel ashes led to a decrease of the clinker melt viscosity.

Acknowledgments
The IGF project 16905 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

Literatur/ References

[1] Puntke, S.: Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften. Dissertation, TU Clausthal, 2004

[2] Sulovský, P.; Staněk, T.; Všianský, D.: Hydration of Clinkers with Phosphorus incorporated in the Structure of CA Silicates. 12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, 15.-19. September 2009, Dortmund, Germany; pp. 237-246

[3] Scholze, H.: Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1988

Authors:

Aneta Knöpfelmacher aneta.knoepfelmacher@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert

Research Institute of the Cement Industry
VDZ gGmbH
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Dr.-Ing. A. Ehrenberg; Dr.-Ing. V. Feldrappe;
Dr.-Ing. D. Mudersbach; M.Sc. D. Algermissen

Die Verwendung von Elektroofenschlacke für hochwertige Bindemittel

1. Einleitung

Neben der Stahlerzeugung über den Hochofen- und Blasstahl-Prozess, dessen Basis Eisenerz, Zuschläge und Reduktionsmittel darstellen, kommt dem Verfahrensweg über den Elektrolichtbogenofen weltweit immer stärkere Bedeutung zu. Bei diesem wird im Wesentlichen Stahlschrott unter Einsatz elektrischer Energie wieder aufgeschmolzen (Abb. 1). Während in Deutschland in den vergangenen Jahrzehnten die Anzahl der produzierenden Hochöfen auf 14 an 5 Standorten reduziert wurde, ist die Anzahl der Elektroofenstandorte aufgrund der guten Schrottbasis und weiterer Vorteile auf 18 gewachsen. In Deutschland beträgt der Anteil an der Rohstahlerzeugung 30% (2014). Weltweit werden zurzeit rd. 26% des Rohstahls über diesen Verfahrensweg gewonnen. Dabei ist die Schlacke ein für den metallurgischen Prozess unabdingbares Werkzeug. Etwa 125 kg entstehen je t Elektrostahl. In den deutschen Elektrostahlwerken wurden 2014 insgesamt ca. 1,7 Mio. t Elektroofenschlacke (EOS) erzeugt. Abb. 2 zeigt, dass sich in Deutschland seit rd. 10 Jahren die mengenmäßige Relation von Schlacken aus dem Blasstahl-Prozess (LD-Schlacke, LDS) zu denen aus dem Elektroofen-Prozess nur wenig verändert hat.

Abb. 1: Elektroofen im Betrieb

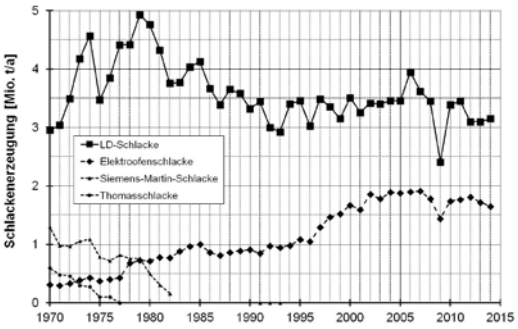


Abb. 2: Erzeugung von Stahlwerksschlacken in Deutschland [1]

Bedingt durch den Herstellungsprozess ist EOS nicht nur metall- und eisenoxidhaltig (20-30 M.-% Gesamt-Fe), sondern auch sehr CaO- und SiO_2-reich. Typische EOS enthält 20 bis 30 M.-% CaO, 10 bis 15 M.-% SiO_2 und 5 bis 10 M.-% MgO. Heutzutage wird die in Schlackenbeeten kristallin erstarrte EOS als Mineralstoff im Straßen-, Erd- und Wegebau eingesetzt. Da sie keine (latent) hydraulische Eigenschaft aufweist wie Hüttensand (glasig erstarrte Hochofenschlacke) oder Portlandzementklinker, scheidet eine unmittelbare Anwendung gemahlener EOS als Bindemittelkomponente aus. Jedoch ist es wünschenswert im Zuge der stetig intensiver geführten Diskussionen einerseits in ökologischer Hinsicht bezüglich einer Erhöhung der Ressourceneffizienz und der Verminderung von z.B. CO_2-Emissionen bei der Bindemittelherstellung und andererseits in wirtschaftlicher Hinsicht bezüglich einer Erhöhung des Deckungsbeitrags der Nebenprodukte zum kostenintensiven Stahlerzeugungsprozess, dass alternative hochwertige Anwendungsbereiche auch für die EOS erschlossen werden. Aus diesem Grund entwickelt das FEhS-Institut derzeit in Kooperation mit dem

Engineeringunternehmen HEEP&P GmbH sowie den Elektrostahlwerken Benteler GmbH und Georgsmarienhütte GmbH sowie mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt DBU ein Verfahren, um EOS metallurgisch und stofflich so zu konditionieren, dass ein qualitativ hochwertiges Produkt für die Bindemittelindustrie entsteht. Gleichzeitig sollen die hohen Fe-Gehalte in metallischer Form zurückgewonnen werden, um sie metallurgischen Prozessen zugänglich zu machen [2].

Nachstehend wird der aktuelle Stand der Arbeiten nach etwa einem Jahr Laufzeit des auf zwei Jahre veranlagten Projektes beschrieben. Es zeichnet sich ab, dass die angestrebten technischen Ziele erreicht werden können.

2. Verwandte Entwicklungen

Die Idee, Stahlwerksschlacken so zu konvertieren, dass sie portlandzementklinkerähnliche, also hydraulische Mineralphasen aufweisen, ist bereits Jahrzehnte alt. Mit der Durchsetzung des Blasstahl-Prozesses (vgl. Abb. 2) konzentrierten sich diese Ideen natürlich zunächst auf die LD-Schlacken. 1967 beschrieb v. Ende sowohl theoretische Möglichkeiten als auch erste Tests im technischen Maßstab [3]. Sein Fazit war seinerzeit, dass die modifizierte LDS nicht gleichwertig zu konventionell erzeugtem Klinker sei.

1984 beschrieb Piret die Behandlung von flüssiger LDS in einem separaten 2 t-Elektrolichtbogenofen [4]. Der Prozess gliederte sich in fünf Teilschritte: Zugabe von Al_2O_3 (Bauxit, Rotschlamm, Flugasche), Fe_2O_3- und FeO-Reduktion mit Kohlenstaub (20 min, 1650 °C), ggf. Anhebung der Basizität durch Zugabe von gemahlenem Kalk, Abguss der Schmelze in eine Pfanne und eine kontrollierte Kühlung bis 1264 °C. Der resultierende Klinker wurde zwar als nicht optimal, aber durchaus reaktiv und somit nutzbar beschrieben. Interessant sind die damaligen Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für eine Anlage zur Verarbeitung von 250.000 t LDS und zur Erzeugung von 200.000 t Klinker und 120.000 t Roheisen. Es wurden ein Investitionsbedarf von 1 Mrd. belgischer Franc (heute rd. 46 Mio. €) und jährliche Betriebskosten von 506 Mio. belgischer Franc (heute rd. 23 Mio. €) ermittelt. Letztere waren dominiert von den erheblichen Energiekosten (61 %). Die Amortisationsdauer wurde seinerzeit mit 5 Jahren angegeben. Umgesetzt in die betriebliche Praxis wurde das Verfahren nicht. In jüngerer Zeit wurde in Deutschland die in Belgien entwickelte Vorgehensweise zur Klinkererzeugung aus LDS erneut aufgegriffen [5].

Auch die Umwandlung von Hochofenschlacke direkt in portlandzementklinkerähnliches Material wurde bereits vor Jahrzehnten untersucht [6], wenn auch betrieblich nicht umgesetzt. Durchgesetzt hat sich vielmehr ihre Granulation zu Hüttensand.

Die Umwandlung der flüssigen und sehr basischen LDS (CaO/SiO_2 > 1,5) in eine flüssige "Hochofenschlacke" (CaO/SiO_2 < 1,5) wurde ebenfalls untersucht. 2004 wurde hierzu der sogenannte ZEWA (Zero Waste)-Prozess vorgestellt [7]. Dieser Prozess basiert auf dem Einschmelzen von Mischungen basischer und saurer Komponenten, geeigneter Reduktionsmittel (Kohle, Koks, Ferro-Silizium) sowie Korrekturstoffe (Kalk, Bauxit) in einer elektrisch beheizten Pfanne. Der Prozess sollte je Tonne behandelter Schmelze 0,5-0,8 t CO_2 einsparen und eine Amortisierungszeit von nur 1 Jahr haben, sofern er in einem Stahlwerk implementiert würde. Eine Pilotanlage wurde in den Vitkovice Steelworks (Tschechien) installiert. Problematisch war jedoch der sehr hohe Energiebedarf und die Tatsache, dass auf einen zementtechnischen Vergleich mit Hüttensand abgestellt wurde [8]. Grundsätzlich stellt sich bei diesem Ansatz das Prob-

lem, dass mit hohem Aufwand ein zwar reaktives, aber im Vergleich zum Portlandzementklinker insbesondere im Hinblick auf eine frühe Festigkeitsentwicklung der Zemente weniger leistungsfähiges Produkt mit entsprechend geringerer Wertschöpfung entstehen würde. In [9] wird beschrieben, dass neben der Erzeugung künstlicher Hochofenschlacke auf Basis von LDS, Stäuben, Walzzunder u.v.a. in einem Elektroofen mit Hohlelektrode auch die Einstellung einer dem Klinker ähnlichen Chemie verfolgt wurde. Jedoch wurde kein Klinker tatsächlich hergestellt.

In den letzten Jahren versuchten auch Zementhersteller Vorschläge zur Transformation von LDS zu entwickeln, z.B. durch Zugabe von Kalk-, SiO_2- und Al_2O_3-Trägern sowie von O_2 oder O_2 + Luft, und diese patentrechtlich abzusichern, vgl. z.B. [10].

Über vergleichbare Arbeiten zu EOS wird nur wenig berichtet. In [11] wird die Behandlung und Wasserabkühlung von flüssiger EOS zu teils glasigem, teils kristallinem Material (überwiegend Merwinit) diskutiert. Man stellte fest, dass der Ersatz von 15 M.-% Klinker durch die behandelte EOS nicht zu einem Festigkeitsverlust führte, der Ersatz von 30 M.-% hingegen schon. Demnach erscheint das Verhältnis vom Aufwand zur Erzeugung der behandelten EOS zum zementtechnischen Nutzen eher ungünstig.

Aus technischer Sicht ist das oft unterschätzte Hauptproblem aller Ansätze die homogene Lösung der Korrekturstoffe in der flüssigen Stahlwerksschlacke. Schlacken neigen aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit dazu, schnell einen "Deckel" zu bilden (Abb. 3) bzw. in den heterogenen Bereich zu gelangen, was durch den extremen Viskositätsanstieg die Zugabe und Auflösung von Additiven sowie die gesamte Schlackenhandhabung extrem behindert. Eine deutliche Temperaturerhöhung zur Behebung dieses Problems ist zwar im Labormaßstab möglich, kann jedoch für einen betrieblichen Prozess nicht wirtschaftlich sein.

Abb. 3: Deckelbildung bei einer Hochofenschlacke

Bisher hat sich keiner der vorstehend beschriebenen Prozesse zur Behandlung flüssiger Stahlwerksschlacke durchsetzen können. Neben den bereits genannten Gründen spielt dabei auch eine Rolle, dass bei LDS stets eine große Schlackenmenge, die im LD-Konverter je Abguss ansteht, zu behandeln ist (25 t je Abguss in 5 min). Vorteilhaft bei EOS ist daher, dass nur etwa 10 t je Abguss in 15 min zu reduzieren, zu konditionieren und zu klinkerähnlichem Material zu transformieren sind. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Anforderungen an eine geeignete Anlagentechnik aus.

3. Chemische Zusammensetzung

In Tab. 1 ist die chemische Zusammensetzung derjenigen EOS wiedergegeben, mit der die unter 4. beschriebenen Versuche durchgeführt wurden. Tab 1 beinhaltet auch die Zusammensetzung weiterer bindemittelrelevanter Stoffe, wie z.B. Portlandzementkliner oder Hochofenschlacke (Hüttensand). Der stoffliche Nachteil der Original-EOS im Vergleich zur LDS im Hinblick auf die Erzeugung klinkerähnlichen Materials ist insbesondere in den hohen MgO- und Fe-Oxid-Gehalten und den zu niedrigen CaO- und SiO_2-Gehalten zu sehen.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der für die Versuche verwendeten EOS und verschiedener anderer bindemittelrelevanter Stoffe (in M.-%)

	EOS (Original)	Spannweite Rohmehl	Spannweite Klinker	C_2S-Klinker	Spannweite Hüttensand
CaO	24,6	40-45	62-69	56	30-47
SiO_2	13,0	12-16	20-23	20	33-42
Al_2O_3	7,1	2-5	4-6	6	9-16
MgO	8,3	0,5-2,5	0,7-4,7	3	4-13
FeO	31,4	-	-	-	0,1-1,9
Fe_2O_3	4,0	0,4-3,0	1,5-3,7	4	-
Fe(met.)	1,0	-	-	-	-
Cr_2O_3	2,4	< 0,1	< 0,1	7,3	< 0,1
CO_2	-	31-38	0,1	0,6	0,01-0,4

4. Schlackenmetallurgische Versuche

Die schlackenmetallurgischen Versuche wurden im Schmelzlabor des FEhS-Instituts durchgeführt. Hier können in einem Tammannofen je Schmelze rd. 2 kg Material bei Temperaturen bis zu 2000 °C in unterschiedlichen Tiegeln sowohl in oxydierender wie reduzierender Atmosphäre aufgeschmolzen und in unterschiedlicher Form abgekühlt werden. Für die Versuche im Rahmen dieses Projektes wurde eine Schmelztemperatur von 1650 °C gewählt, da diese den betrieblichen Verhältnissen entspricht. Ab etwa 1420 °C trat der Schmelzbeginn ein. Die "Klinkerkühlung"erfolgte durch Ausgießen der Schmelze auf eine indirekt mit Wasser gekühlte Metallrampe (Abb. 4).

Abb. 4: EOS-"Klinker"-Kühlung auf wassergekühlter Metallrampe

Es ist bekannt und lässt sich auch aus Tab. 1 ableiten (Analyse der Original-EOS), dass zunächst ein Reduktionsschritt zu erfolgen hat, bevor in einem weiteren Verfahrensschritt eine Konditionierung hinsichtlich der Erzeugung klinkerähnlichen Materials erfolgen kann. In den ersten Versuchen wurde angestrebt, Reduktion und Konditionierung in einem einzigen Gefäß durchzuführen. Hintergrund war, dass die thermische Energie der flüssigen EOS maximal genutzt und der Prozess "einfach" ausgelegt werden sollten. Als Reduktionsmittel diente bei den meisten Versuchen der Kohlenstofftiegel, in dem die EOS und die Konditionierungsstoffe aufgeschmolzen wurden. Letztere waren insbesondere Kalkträger, wie z.B. Gießpfannenschlacke. Ihr Anteil, bezogen auf die EOS, betrug 20-25 M.-% und war insbesondere dem CaO-Defizit der EOS geschuldet. Nachteilig bei der Nutzung des Kohlenstofftiegels war, dass keine klaren Aussagen über den eigentlichen Reduktionsmittelbedarf getroffen werden konnten. Grundsätzlich funktionierte der Versuchsansatz jedoch in den meisten Fällen, wie die chemischen Analysen für die reduzierten EOS KS1 und KS3 in Tab. 2 im Vergleich zur Analyse der Original-EOS (Tab. 1) zeigen. Es ist gerade im Hinblick auf eine zementtechnische Anwendung wichtig zu erwähnen, dass auch der größte Teil des in

der Original-EOS befindlichen Chroms in die metallische Phase übergeleitet wurde. Der Gehalt an Cr-VI in der reduzierten EOS betrug daher maximal 0,1 mg/kg.

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung reduzierter EOS sowie einiger reduzierter und konditionierter EOS (in M.-%)

	EOS KS1 (reduziert)	**EOS KS3 (reduziert + konditioniert)**	**EOS KS7 (reduziert + konditioniert)**	**EOS KS9-3 (reduziert + separat konditioniert)**	**EOS KS11 (reduziert + SiO_2-konditioniert)**
Red.-Mittel	-	C	C	C	C
Korrektur	-	20	25	20	6,9
CaO	43,7	46,0	60,0	60,6	38,6
SiO_2	22,7	20,2	13,6	15,7	31,1
Al_2O_3	12,6	15,8	5,2	8,9	11,3
MgO	14,0	13,5	7,0	8,5	13,2
FeO	0,28	0,22	10,2	-	0,58
Fe_2O_3	0,18	0,04	-	3,11	-
Fe(met.)	0,67	0,25	8,8	-	-
Cr_2O_3	0,19	0,07	0,72	-	0,17

Neben Kohlenstoff wurden auch weitere Reduktionsmittel untersucht, wobei diese Schmelzen in einem MgO-Tiegel stattfanden. Allerdings führte z.B. die Zugabe von 9 M.-% Sekundäraluminium nur zu einer unbefriedigenden Reduktion der EOS.

Bei den Versuchen ergab sich sehr schnell, dass nach dem Reduktionsschritt die Viskosität der reduzierten flüssigen EOS so deutlich anstieg, dass das Auflösen der Korrekturstoffe z.T. sehr erschwert wurde und die weitere Handhabung der konditionierten Schlacke ("Klinkerkühlung") ohne eine deutliche Temperaturerhöhung > 1650 °C kaum noch möglich war. Auch wurde die Reduktionswirkung beeinträchtigt, wie die Analyse der EOS KS7 zeigt (Tab. 2).

Da die zusätzliche Zufuhr thermischer Energie in den Prozess mit dem Ziel, eine Erniedrigung der Schlackenviskosität zu bewirken, für einen industriellen Prozess aus ökonomischen Gründen ausscheiden dürfte, wurde die Entscheidung getroffen, die weiteren Laborversuche in zwei voneinander losgelösten Verfahrenschritten durchzuführen. Zunächst wurde die EOS reduziert. Die im Tiegel erkaltete Schlacke wurde dann vom metallischen Anteil befreit, fein zerkleinert und mit ebenfalls feinen Korrekturstoffen durch Schlämmen versetzt. Die getrockneten Mischungen wurden anschließend nach einem konventionellen Klinkerbrennprogramm in einem Muffelofen bei 1350 °C für 1 h gesintert. Die "Klinkerkühlung" erfolgte durch die Aufgabe des gesinterten Materials in eine indirekt mit Wasser gekühlte Auffangvorrichtung. Auf diese Weise entstand z.B. EOS KS9-3 (Tab. 2). Die zugehörige RBA wies die Mineralphasen nach, die auch für Portlandzementklinker typisch sind, insbesondere C_3S, C_2S und C_3A. Allerdings wurden auch Gehalte an freiem CaO und MgO detektiert.

Aus der in Tab. 1 bzw. Tab. 2 beschriebenen chemischen Zusammensetzung lässt sich ableiten, dass die Original-EOS und die reduzierte EOS KS1 eine Basizität $(CaO+MgO)/SiO_2$ von 2,5 aufwiesen. Für Hochofenschlacken bzw. Hüttensande liegt dieser Wert in Deutschland bei 1,1 bis 1,5 (vgl. Tab. 1). Die Anforderung der Zementnorm DIN EN 197-1 beträgt lediglich 1,0. Es war also naheliegend, als Alternative zu

den vorstehend diskutierten Untersuchungen zur Erzeugung klinkerähnlichen Materials auch der Frage nachzugehen, ob es durch Reduktion sowie SiO_2-Konditionierung der EOS und anschließender Nassgranulation möglich ist, ein hüttensandähnliches Material zu erzeugen. Es zeigte sich, dass dies problemlos in einer Schmelze möglich war (EOS KS10-13). Beispielhaft ist die chemische Zusammensetzung der EOS KS11 in Tab. 2 aufgeführt. Ihre Basizität lag mit 1,67 sehr hoch, wenn man die Werte für konventionelle Hüttensande heranzieht. Der mikroskopisch ermittelte Glasgehalt betrug 99 Vol.-% und entspricht damit den hohen Werten bei industriell erzeugten Hüttensanden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Da die Schmelz-und Konditionierversuche sehr aufwändig waren, stand zunächst nur wenig Probenmaterial für zementtechnische Untersuchungen zur Verfügung. Für diese wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle auf Zementfeinheit (rd. 3800 cm²/g) zerkleinert. Die EOS-"Klinker" wurden anschließend in Mischungen mit 50 M.-% eines industriell hergestellten und auf rd. 4200 cm²/g gemahlenen Klinkers L sowie unter Einstellung eines Sulfatgehalts von 3,5 M.-% durch Anhydritzugabe gemäß DIN EN 196-1 untersucht. Die glasigen EOS wurden, wie in der "Hüttensand-Datei" des FEhS-Instituts üblich, in Kombination mit 50 M.-% CEM I 42,5 R untersucht.

Da in den Versuchen, bei denen Reduktion und Konditionierung der EOS in einem gemeinsamen Tiegel stattfanden, hinsichtlich der angestrebten mineralogischen Zusammensetzung nicht zielführend waren (z.B. waren die C_3S- oder β-C_2S-Gehalte zu gering oder der Periklas-Gehalt zu hoch), wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der zementtechnischen Ergebnisse verzichtet. Nur am Beispiel der EOS KS7 soll verdeutlicht werden, dass zumindest eine gewisse hydraulische Aktivität bewirkt werden konnte (Abb. 8).

Abb. 5 zeigt den Klinker KS 9-3, der in zwei voneinander losgelösten Verfahrensschritten erzeugt worden war. Sein Habitus unterscheidet sich natürlich herstellbedingt deutlich von dem üblicher Portlandzementklinkerpellets. Seine Mahlbarkeit, ermittelt im Zeiseltest, war mit derjenigen üblicher Klinker vergleichbar. Daraus folgt, dass zur Einstellung vergleichbarer Feinheit auch in Industriemühlen kein erhöhter Mahlenergiebedarf zu erwarten ist. Abb. 6 zeigt die reduzierte und mit Sand modifizierte EOS KS11, die durch Laborgranulation zu hüttensandähnlichem Material abgekühlt worden war. Sie ist optisch nicht von Hüttensand zu unterscheiden.

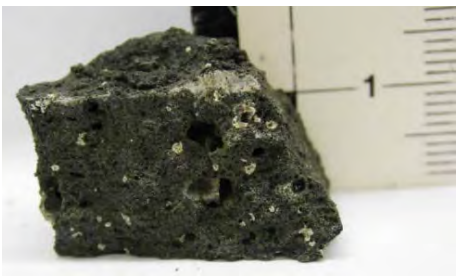


Abb. 5: EOS-"Klinker" KS9-3

Abb. 6: EOS-"Hüttensand" KS11

In Abb. 7 sind die Festigkeitsentwicklungen der Zemente dargestellt, bei denen 50 M.-% Klinker L mit EOS KS7 bzw. 9-3 kombiniert wurden. Vergleicht man die Werte für EOS KS7 mit denen, die für Kombinationen mit 50 M.-% Inertmaterial gemessen wurden, so erkennt man, dass ab einem Alter von 7 Tagen ein Festigkeitsbeitrag erfolgt. Die Werte für EOS KS9-3 hingegen zei-

gen bereits nach 2 Tagen einen signifikanten Beitrag. Er entspricht demjenigen, der für den unter gleichen Laborbedingungen gesinterten Portlandzementklinker mit erhöhtem MgO-Gehalt erhalten wurde. Die höchsten Festigkeiten erreichte der betrieblich erzeugte Portlandzement. Dabei spielen sowohl die andere Phasenzusammensetzung als auch die optimierte Abstimmung der Sulfatträger eine Rolle. Abb. 8 zeigt, dass der Festigkeitsbeitrag der glasigen EOS demjenigen entspricht, den auch konventionelle Hüttensande mit vergleichbarer chemischer Zusammensetzung und Glasgehalt aufweisen (HSD 253 bzw. HSD 394). Dabei ist zu beachten, dass in der Scheibenschwingmühle nur etwas geringere Feinheiten eingestellt werden konnten (3690-3930 cm²/g), als es für Hüttensande in der 10 kg-Kugelmühle des FEhS-Instituts üblich ist (rd. 4200 cm²/g).

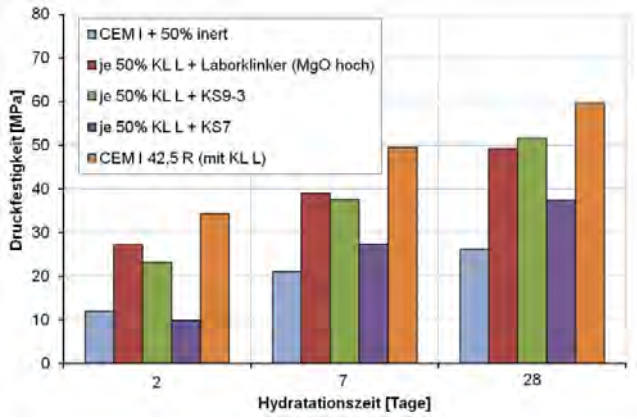
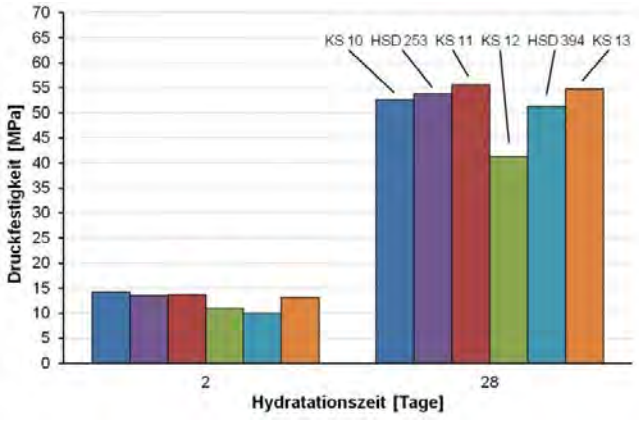


Abb. 7: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit EOS KS7 und KS9-3 (EOS/Klinker = 50/50)



	(C+M)/S	S_m [cm²/g]
EOS KS 10	1,57	3770
HSD 253	1,56	4410
EOS KS 11	1,67	3690
EOS KS 12	1,15	3870
HSD 394	1,14	4210
EOS KS 13	1,86	3930

Abb. 8: Festigkeitsentwicklung von Zementen mit glasiger EOS KS10-13 (EOS bzw. HS/CEM I 42,5 R = 50/50)

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse der Laborversuche sowohl zum Reduktionsprozess als auch zu den Klinkerphasen- bzw. Hüttensandbildungsprozessen sind vielversprechend. Die Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen. So werden u.a. weitere Klinker hergestellt und eingehend charakterisiert. Natürlich ist das für die Laborversuche gewählte Vorgehen zur Erzeugung von EOS-"Klinker" in dieser Form keine Option für einen betrieblichen Prozess. Aus jetziger Sicht muss man aber davon ausgehen, dass Reduktion und Konditionierung aus den diskutierten Gründen nicht in einer Schmelze

möglich sind oder zu sehr hohen Prozesskosten führen würden. Basis für die aktuellen Überlegungen einer technischen Umsetzung ist daher die Idee, die reduzierte und heiße EOS in ein weiteres Aggregat zu überführen, in dem sie mit den Konditionierungsstoffen versetzt und zu klinkerähnlichem Material gesintert wird. Es wird daran gearbeitet, eine industrielle Verfahrensweise so präzise zu beschreiben, dass eine sachgerechte wirtschaftliche und ökologische Bewertung des vorgeschlagenen Prozesses vorgenommen werden kann. Sicherlich wird es auch noch notwendig werden, Versuche im Technikumsmaßstab durchzuführen, bevor mit dessen Implementierung im Rahmen einer Pilotanlage in einem Stahlwerk begonnen werden könnte. Es ist nicht das Ziel des Projektes, eine eigenständige Bindemittelproduktion innerhalb der Stahlindustrie aufzunehmen. Vielmehr bietet die Konvertierung der flüssigen Elektroofenschlacke in ein (latent) hydraulisches Bindemittel den Vorteil, dass standortnahe Zement(mahl)werke ergänzend mit klinkerähnlichem Material versorgt werden könnten oder dass hüttensandähnliches Material auch an Standorten verfügbar wäre, die bisher aus geographischen Gründen nicht wirtschaftlich mit Hüttensand versorgt werden können. Wie bereits in [4] mit Bezug auf die transformierte LDS beschrieben, kommt es bei der Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis auf eine enge Abstimmung mit der Zementindustrie an.

7. Dank

Die Arbeiten zur Entwicklung eines Verfahrens zur Konvertierung einer flüssigen Elektroofenschlacke in ein hydraulisches Bindemittel werden gefördert mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Dafür sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt!

Literatur

[1] Angaben des Fachverbands Eisenhüttenschlacken, Duisburg
[2] FEhS-Institut et al.: Konvertierung einer flüssigen Elektroofenschlacke in ein hydraulisches Bindemittel. DBU-Projekt Nr. 29689-21/2, 2014-2015
[3] v. Ende, H., Grebe, K. Jäger, W.: Die Herstellung von Zement aus Eisenhüttenschlacken. Stahl und Eisen 87 (1967) 5, S. 246-255
[4] Piret, J., Dralants, A.: Verwertung von LD-Schlacke zur Erzeugung von Portlandzementklinker und Roheisen. Stahl und Eisen 104 (1984) 16, S. 42-46
[5] Ludwig, H.-M., Wulfert, H.: Aufbereitete Stahlwerksschlacke als reaktiver Zementhauptbestandteil. 18. Int. Baustofftagung ibausil, Weimar, 12.-15.09.2012
[6] Mußgnug, G.: Im Hochofen erschmolzene portlandzementähnliche Schlacken. Mitteilungen der Forschungsanstalt des GHH-Konzerns 4 (1936) 1, S. 24-32
[7] CRM et al.: A new metallurgical route for the on-line conversion of by-products into valuable mineral and metallic products with a reduction of CO_2 emissions. Fifth Framework Programme G5RD-CT-2000-00307, 2004
[8] Fleischanderl, A. et al.: ZEWA - ein neues metallurgisches Verfahren zur Herstellung von Wertstoffen aus industriellen Reststoffen. Stahl und Eisen 124 (2004) 12, S. 123-131
[9] MEFOS, CRM, CSM, FEhS-Institut: The in-plant by-product melting (IPBM) process. ECSC Steel RTD programme 7215-AA/903, 1992; vgl. auch Scandinavian Journal of Metallurgy 32 (2003) 1, S. 7-14
[10] World patent WO 01/90019 A1: Method for oxidising treatment of steel works slag and resulting LD slag, 2001
[11] Muhmood, L. et al.: Cementitious and pozzolanic behaviour of electric arc furnace steel slags. Cement and Concrete Research 39 (2009) 2, S. 102-109

Prof. Dr. Paul Lörke Forschungszentrum „Linotec“, Köln/Deutschland

Gründe zur verbesserten Wärmeübertragung bei extrem groben Rohmischungen

1. Einleitung.

Die großtechnisch festgestellte bessere thermische Aufbereitung der extrem groben Rohmischung nicht nur im Drehrohrofen sondern auch im Zyklonvorwärmer und gute Homogenität des hergestellten Klinkers [7-12] können im Allgemeinen mit in der Zementindustrie existierenden Feststellungen jedoch keine Zustimmung finden [1-6]. Deshalb wäre sinnvoll zu beweisen, dass existierende Misstrauen grundlos sind.

Die Auswirkung des Kornklassenverhältnisses von Rohmischungen in einer Kornbreite von bis auf 0-3 mm auf physikalisch-chemische Vorgänge und den Wärmeaustausch während der stufenweise thermischen Behandlung wurde in der Literatur bislang kaum umfassend behandelt. Im Ofen und Wärmetauscher die Differenztemperatur zwischen den als Energiequelle dienenden Brennflame und Ofenabgasen einerseits und dem Brenngut anderseits wird umso höher, je begrenzte die Wärmeübertragung zwischen denen abläuft. Für die energieeffiziente Führung des Brennprozesses ist deshalb die Wärmeübertragung von relevanter Bedeutung.

2. Rohmischungsfeinheits-Rolle bei der Wärmeübertragung im Zyklonvorwärmer.

2.1. Aggregatbildung im extrem groben und konventionell feinen Rohgemisch.

Die beim Mahlen auf der erzeugten Oberfläche des Mahlgutes adsorbierten Gas- und freie Wassermoleküle verringern die oberflächliche Energie der Teilchen und setzt ihre Fähigkeit herab, aggregiert zu werden.

Beim Erwärmen der Rohmischung während des Trocknens und Brennens wird zunächst bei 100 °C das chemisch und physisch freie flüssige Wasser danach zwischen 100-300 °C das adsorptiv gebundene Wasser verdampft. Bei 500 bis 700 °C wird das in Form von Hydroxylionen $(OH)^-$ und H^+ eingebundene konstitutionelle Wasser ausgetrieben [14]. Die Entsäuerung des Kalzits fängt an. All dies zusammen führt beim Erwärmen im Wärmetauscher zur kontinuierlichen Steigerung der Oberflächenenergie des Brenngutes, was zunehmend zur elektrostatisch bedingten Mehlaggregatbildung und Anbackung der feinkörnigen Rohstoffmischung bringt.

Die an den Kornoberflächen adsorptiv gebundene Wassermenge ist der Kornoberfläche proportional und nimmt mit der Kornfeinheit proportional zu. Der Wassergehalt für eine adsorptive Wasserschicht von $1*10^{-6}$ mm =10 A° Dicke liegt beim konventionell feingemahlenen Kalkstein mit einer spezifischen Oberfläche von 0,35-0,42 m^2/g und einer Teilchengröße zwischen 0,1-300 µm deutlich höher als beim extrem grobgemahlenen Kalkstein mit dessen spezifischen Oberfläche von 0,10-0,14 m^2/g und dessen Korngröße von 0,1-3000 µm.

2.2. Einfluss der Rohmischungsfeinheit auf Einbindung des freien Wassers.

Um die Energie zum Verdampfen des adsorptiv gebundenen Wassers abzuschätzen, wurde die Kinetik des Gewichtverlusts während des Aufheizens im Luftstrom bei 210 °C an 3-4 mm großen Granalien aus den konventionell feinen und extrem groben Rohmischungen mit einer Feuchtigkeit von 17 und 18 % untersucht. Die maximale Korngröße des Mahlgutes betrug für die konventionelle Feinheit 0,4 mm bei einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 14 % und für die extrem grobe Feinheit 1,2 mm bei einem Rückstand auf dem 90 µm-Sieb von 50 %. Das Aufheizen der Granalien wurde in einem vertikal angeordneten Rohrofen mit einem inneren Durchmesser von 30 mm

und einer Länge von 32 cm durchgeführt. Zur Bestimmung des Gewichtsverlustes während der Wasserverdampfung im auf 210 °C aufgeheizten Luftstrom wurde das auf dem Kupferdraht im oberen Bereich des Rohrofens koaxial hängende Netz mit 10 g Granalien an der analytischen Wage befestigt. Um im Querschnitt des Rohrofens die Temperaturgleichmäßigkeit der nach oben stromemden Luft zu gewährleisten, wurde im unteren Bereich des Rohrofens ein Zylinder mit einem Durchmesser von 24 mm angeordnet. Damit wurde die strömende Luft zur Rohrwand des Ofens angeleitet. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den konventionell feinen und extrem groben Rohmischungen mit dem Mergel und mit dem Kalkstein sind in Bildern 1 und 2 dargestellt.

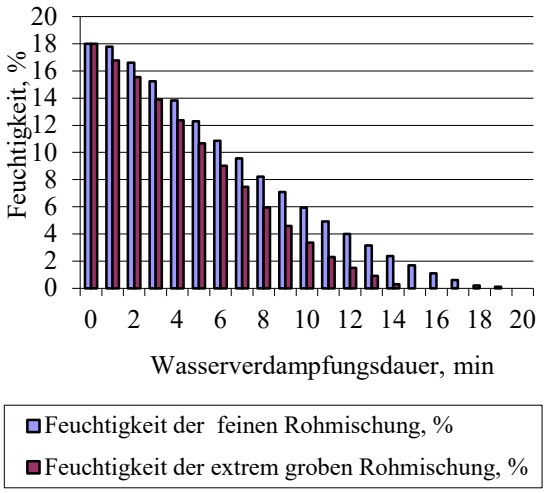


Bild 1: Wasserverdampfungsvermögen der extrem groben und konventionell feinen Rohmischungen beim Mergel.

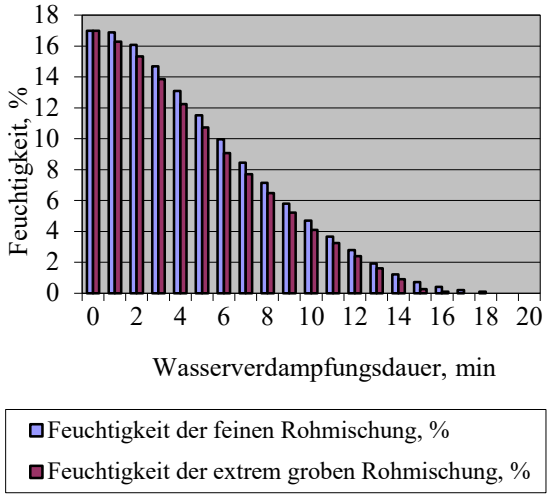


Bild 2: Wasserverdampfungsvermögen des extrem groben und konventionell feinen Mahlgutes beim Kalkstein.

Aus dem Bild 1 folgt, dass für die extrem grobe Rohmischung mit dem Mergel die nach dem konstanten Gewicht ermittelte vollständige Wasserverdampfung bereits in 15 min erreicht wird, während bei der konventionell feinen Rohmischung dafür 20 min notwendig ist. Daraus folgt, dass der für das H_2O- Entbinden erforderliche Energieaufwand für die extrem grobe Rohmischung um 25 % niedrige ist als für die konventionell feine.

Dem Bild 2 ist zu entnehmen, dass für das Mahlgut mit dem Kalkstein des extrem groben Mahlens das vollständige Wasserverdampfen in 17 min abläuft, während des konventionell feinen Mahlens dafür 19 min notwendig ist. Daraus folgt, dass der für das H_2O- Entbinden erforderliche Energieaufwand für die extrem grobe Rohmischung um 10 % niedrige ist als für die konventionell feine.

Es ist zu schließen, dass bei einem extrem groben Mahlen der Rohmischung in den Mahltrockenanlagen durch eine enorme Verringerung der neu erzeugten Oberfläche des Mahlgutes und die daraus resultierende Minderung des adsorptiv gebundenen Wasseranteils eine verkürzte Verweildauer des Mahlguts in der Mahlanlage, eine Senkung der Gastemperatur und/oder eine Abnahme des Gasvolumens zum Trocknen zu erreichen ist. Infolge Senkung der Wärmeenergie für die Entbindung der abgenommenen adsorptiv gebundenen Wassermenge im Zyklonvorwärmer ist eine zugigere Aufheizung des Brenngutes im Temperaturbereich bis 300-350 °C und Senkung des Energiebedarfs bei steigender Ofenanlageleistung zu erreichen. Bei Öfen nach dem Nassverfahren lässt die Minderung des adsorptiv gebundenen Wasseranteils im Rohmischungsschlamm eine Senkung der Abgastemperatur nach dem Ofen und damit die Wärmeverluste beim Klinkerbrennen.

2.3. Einfluss der Brenngut-Korngröße auf die Erwärmungszeit im Gasstrom.
Wie aus den Untersuchungen [4, 13] folgt, hängt die Erwärmungszeit im Gasstrom wesentlich von der Teilchengröße ab. Trotzdem bleibt die für die Aufheizung der Rohstoffteilchen notwendige Zeit unabhängig von deren Korngröße relativ sehr kurz und liegt unter einer Sekunde. Beispielsweise wird in einer Zeitspanne von 0,2 s ein Kalksteinteilchen mit einem Durchmesser von 0,15 mm auf eine Oberflächentemperatur in Prozent der Temperatur des Gases von 80 % erwärmt. Die Erwärmungszeitkurven von Kalksteinteilchen haben dabei eine parabolische Abhängigkeit. Daraus ist zu schließen, dass, eine weitere Zeitverlängerung über 0,2 s keine wirtschaftlich vertretbaren Vorteile beim Erhitzen im Gasstrom bringt.

Dennoch, trotz den vorgestellten Ergebnissen beträgt tatsächlich die Durchgangzeit eines Rohmaterialteilchens beispielweise durch einen 4-stufigen Zyklonvorwärmer etwa 25 Sekunden, der eine Höhe von etwa 50 m von der Rohmaterialaufgabeöffnung bis zum Einlauf in den Drehofen hat [3, 4]. D. h., dass bei einem gleichmäßigen Verstreuen der konventionell feinen Rohmischung im Gasstrom des Zyklonvorwärmers die für das Aufheizen auf ca. 800 °C notwendige Durchgangzeit und somit die Dauer des Wärmeaustausches mindestens 25 Mahl länger ist, als die Ergebnisse der Untersuchungen [4, 13] beweisen. Falls sich die im Zyklonvorwärmer tatsächliche Wärmetauschzeit zwischen dem Brenngut und den Ofengasen mit in Untersuchungen [4, 13] festgestellten Werten, die deutlich unter 1 s liegen, nicht bestätigen lassen, liegt die Ursache der großtechnisch längeren Wärmetauschzeit in störenden parallel laufenden Erscheinungen, die den Wärmetauschvorgang negativ beeinflussen.

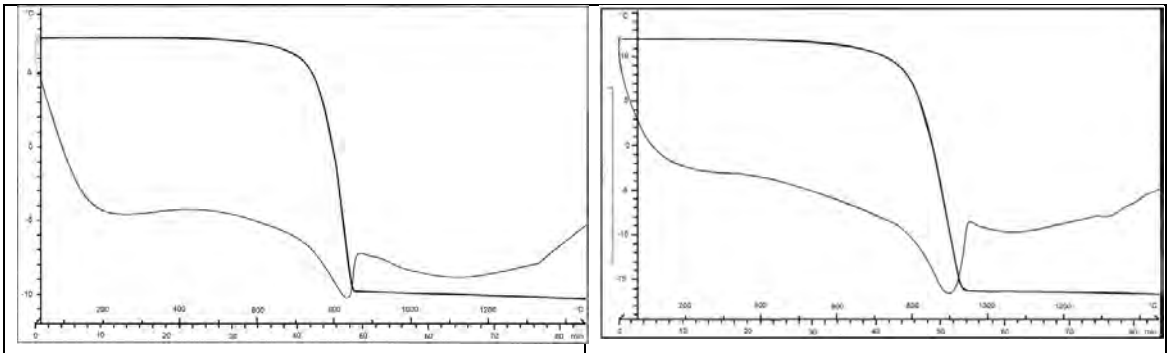
Die Ursache der Verlängerung der großtechnischen Wärmetauschzeit ist wie folgt zu erklären: Die in Ergebnissen [4, 13] angegebenen Erwärmungszeiten, die unter 0,3 s liegen, beziehen sich jedoch auf ideale Bedingungen, unter denen ein einzelnes Rohstoffteilchen, frei schwebend, vollkommen vom heißen Gas umgeben ist.

Die sehr hohe oberflächliche Energie der konventionell feinen Rohmischung verursacht in den Fall- und Steigrohren sowie sogar in Schwebe eine gegenseitige Anziehung der Teilchen. Während des Durchgangs der konventionell feinen Rohmischung über den Zyklonvorwärmer infolge der gegenseitigen Anziehung der Teilchen findet die bereits erwähnte elektrostatisch bedingte Bildung der sehr porösen Aggregate statt. Diese können zur vollen Überdeckung des Auslaufs der Zyklone und zur deren Auffüllung mit Material führen. Die sehr poröse Struktur von Aggregaten begrenzt enorm die Wärmeübertragung in deren Miete.

Wie aus den [4, 13] folgt, gröbere Teilchen im Zyklon zudem werden früher als die kleinere abgeschieden [4]. Trotzdem wird die extrem grobe Rohmischung sogar schneller aufgeheizt als konventionell feine [7-12]. Das ist wie folgt zu erklären:

In der extrem groben Rohmischung nimmt die elektrostatische Wechselwirkung proportional zur Senkung der Oberfläche ab. Das Aggregieren der in den Fall- und Steigrohren fliesenden und im Zyklonvorwärmer schwebenden groben Teilchen ist nicht mehr möglich, da die oberflächliche Energie für das Anhalten deren Gewichte nicht genügend hoch ist. Die notwendige Wärmeaustauschzeit von 1-2 s für die einzeln schwebenden großen Teilchen bis 1-3 mm ist bei einer im 4-stufigen Zyklonvorwärmer gesamten Durchgangzeit von ca. 25 s mehr als ausreichend. Die in der extrem groben Rohmischung entstehenden Agglomerate werden durch die über 90 µm groben Körner, deren Anteil in der Rohmischung bei 30- 70 % liegt, während des Überlaufens in Fall- und Steigrohren verdichtet sowie teilweise zerstört. Das ist noch ein zusätzlicher Argument für den besseren Wärmeaustausch bei extrem groben Rohmischungen.

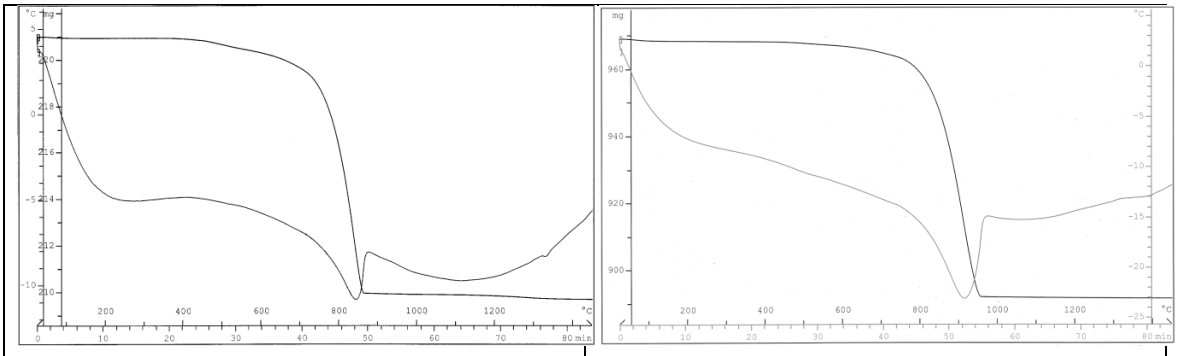
Beim Brennen der extrem groben Rohmischung wird im Kern der groben Calcitkörner durch einen gestiegenen Diffusionswiderstand des CO_2-Austretens ein zugenommener CO_2-Partialdruck ausgelöster, der naturgemäß zu einer Erhöhung der Entsäuerungstemperatur führt. Das lässt sich sicherlich aus dem Vergleich der DTA- und TG-Analyse der konventionell feinen und der extrem groben Rohmischungen (Bild 3, 4) beweisen. Die Aufheizgeschwindigkeit der thermischen Analyse lag bei 17 °C/min. Die Entsäuerungstemperatur der Rohmischungen aus dem Mergel beträgt[i] bei konventioneller Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 20 % 837 °C und steigt bei extrem grober Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 50 % auf 900 °C (Bild 3). In Rohmischungen aus den Kalkstein und Ton beträgt die Entsäuerungstemperatur bei konventioneller Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 15 % 845 °C und steigt bei extrem grober Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 50 % auf 914 °C (Bild 4).



Konventionell feine Rohmischung mit $R_{90\ \mu m}$ = 20 %	Extrem grobe Rohmischung mit $R_{90\ \mu m}$ = 50 %

Bild 3: Thermoanalyse der konventionell feinen und der extrem groben Rohmischungen aus dem Mergel.

Die mit DTA und TG festgestellte höhere Entsäuerungstemperatur der extrem groben Rohmischungen könnte der Grund sein, um zu erwarten, dass der Entsäuerungsgrad nach dem Zyklonvorwärmer unter übrigen gleichen Bedingungen bei der extrem groben Rohmischung niedriger sein müsste als bei der konventionell feinen. Dennoch, wie es aus den Betriebsmessungen folgt [7-12], ist der Entsäuerungsgrad nach dem Zyklonvorwärmer beim Brennen der extrem groben Rohmischung um ca. 10% höher. Wie aus der bereits dargestellten Erklärung folgt, ist das auf die verbesserte Wärmeübertragung infolge des massiven Ausfalls der Aggregatbildung zurückzuführen.



Konventionell feine Rohmischung mit $R_{90\ \mu m}$ = 15 %	Extrem grobe Rohmischung mit $R_{90\ \mu m}$ = 50 %

Bild 4: Thermoanalyse der konventionell feinen und der extrem groben Rohmischungen aus den Kalkstein und Ton.

3. Wirkung der Rohmischungsfeinheit auf die Wärmeübertragung im Ofen.
Bei allen sogar modernsten Ofenanlagen die engste Stufe, die die Ofenleistung beschränkt, ist die Übergangszone. Dies ist auf sehr begrenzte Wärmeübertragung von Ofengasen zum Brennbett zurückzuführen und ist durch folgende Ursachen ausgelöst: 1. Eine relativ niedrige Dichte und eine daraus resultierende niedrige Wärmeleitung der konventionell feinen Rohmischung. 2. Die Brennbett-Fluidisierung infolge des intensiven Austretens von gasartigen Produkten. 3. Eine sehr schwache Erneuerung der Oberfläche des sich entlang des Ofens schiebenden Brennguts.

Die Einzelheiten der negativen Auswirkung der aufgezählten Erscheinungen sind wie folgt zu erklären: Die Flüidisierung der konventionell feinen Rohmischung ist vor allem nur dadurch möglich, da das Brenngut bei einer maximalen Korngröße von bis 300-400µm überwiegend auf bis 85-90 % aus feinen < 90 µm Teilchen besteht und geringe Gewichte der Teilchen und porösen kleinen Agglomerate den im Brennbett entstehenden Gasströmungen nicht widerstehen können. Die feinen Teilchen werden während des Gasaustrettens aus dem Brennbett in einen leicht schwebenden Zustand versetzt und ähnlich, wie das Mahlgut in der Luftförderrinne, transportiert. Deshalb fließt so ein pseudo fluidisiertes Brenngut über die Übergangszone sehr schnell in die Sinterzone des Ofens, ohne das die Oberfläche des Brenngutes genügend erneuert wird. Dies führt zur Aufheizung der Oberfläche des Brennbettes bei kälter bleibenden inneren Schichten. Damit wird die Wärmeübertragung in der Übergangszone des Ofens von Ofengasen zum Brennbett sehr stark beschränkt und das Brenngut kommt in die nachfolgende Zone praktisch thermisch nicht genug gut und gleichmäßig vorbereitet. Dies führt zur Bildung an der Ofeneinlaufseite eines Sulfatspurrit-haltigen Rings und zu einer thermischen Überlastung der Sinterzone, infolgedessen eine Abnahme der Ofenleistung und eine Steigerung des $CaO_{fr.}$-Gehalts im Klinker und des Brennstoffbedarfs resultiert. Diese Darstellungen beweisen Untersuchungen der Durchlaufgeschwindigkeit des Brenngutes entlang des Drehrohrofens beim Einsatz der radioaktiven Isotope von Na^{24} und Mn^{56} [15]. Damit wurde festgestellt, dass die konventionell feine Rohmischung die maximale Geschwindigkeit mit großem Abstand zu anderen Zonen in der Übergangszone erreicht. Deshalb entsteht die Frage: **Wie ist dies auszugleichen?**

Eine durch das äußerst grobe Mahlen verursachte bessere Ausfüllung des Lückenvolumens des Mahlgutes kann damit zu deren Strukturverdichtung bzw. zu einem Anstieg der Brenngutdichte führen. Das Schüttgewicht wird damit von 900-1000 g/l für die konventionelle Rohmischung auf 1200-1400 g/l für die extrem grobe erhöht. Dadurch ist eine Zunahme der Reaktionskontaktstellen zwischen Teilchen und eine Verbesserung der Wärmeleitung im Brennbett und damit der Wärmeübertragung von Ofengassen zum Brenngut in der Übergangzone des Ofens zu erreichen.

3.1. Brennverhalten der extrem groben und konventionell feinen Rohmischung.
Die Rohmischungsvermögen, die Wärme wirksam mehr zu übertragen, ist also ohne eine intensive Erneuerung der Brenngutoberfläche mittels eines gut funktionierenden Rollvorgangs und ohne einen Zuwachs der Brenngutdichte eher nicht zu erreichen.

Zum Nachweis der dargestellten Vorstellungen sind industriell ermittelte Unterschiede in dem mittlergewichteten Granaliendurchmesser, der Temperatur, dem Litergewicht und dem Entsäuerungsgrad des Brennguts der extrem groben (EGR) und der konventionell feinen Rohmischung (KFR) entlang des Nassofens Ø5x185 m an Proben von 40, 55 und 91 m dargestellt. Die Ergebnisse sind in Bildern 5 und 6 zu entnehmen.

Aus dem Bild 5 folgt, dass beim Brenngut aus dem extrem groben Rohschlamm der Litergewicht und der mittlergewichteten Granaliendurchmesser am 91 m bemerkbar stei-

gen, die entsprechend gegen 985 g/l und 1,29 mm für das Brenngut aus dem konventionell feinen Rohschlamm mit 1080-1100 g/l und 1,95 mm merklich höher liegen.

Durch den intensiv funktionierenden Rollvorgang des Brennbettes aus der extrem groben Rohmischung entstehen damit im Drehrohrofen aus elektrostatisch gebildeten und thermisch gesinterten Mehlaggregaten deutlich dichtere Mehlgranalien. Ein deutlich höheres Schüttgewicht der extrem groben Rohmischung führt ebenso zur Bildung im Ofen der deutlich dichteren Granalien als aus der konventionell feinen Rohmischung.

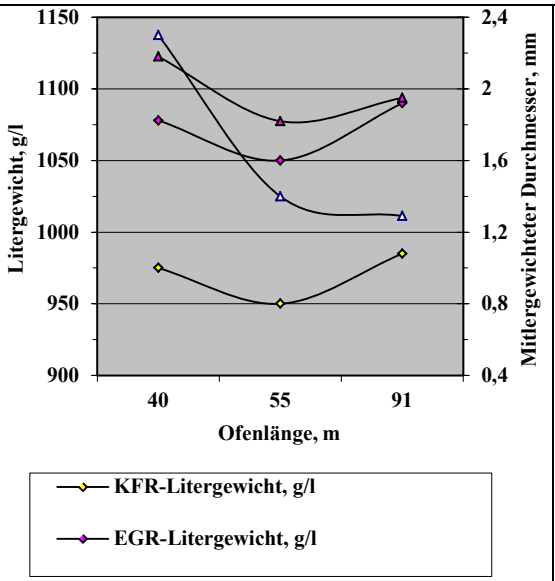


Bild 5: Mittlergewichteter Durchmesser und der Litergewicht des Brennguts entlang des Ø5x185 m Nassofens aus der EGR- und der KFR-Rohmischungen.

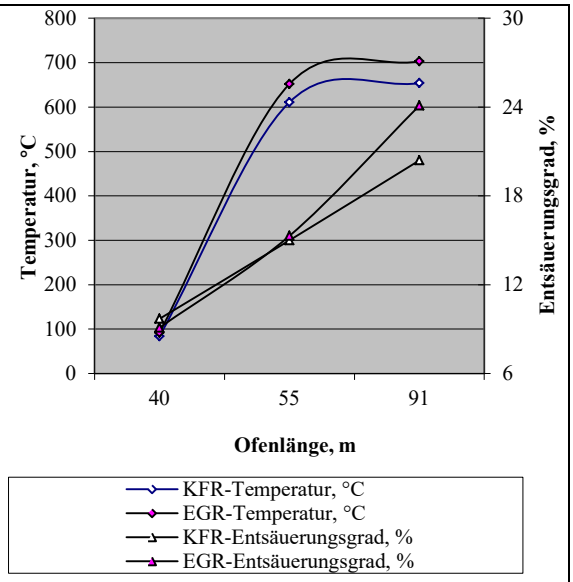


Bild 6: Temperatur und Entsäuerungsgrad des Brennguts entlang des Ø5x185 m Ofens aus der EGR und der KFR-Rohmischungen.

Es ist bekannt, dass bei einer Rohmischungstemperatut in dem Ofen von 800 °C dürfte der Entsäuerungsgrad der Rohmischung ca. 10 % betragen [16]. Bei 700 ° C sinkt der Calcinierungsgrad des Materials auf etwa 5%. Aus der Analyse der beim 91 m im Nassofen abgenommenen Proben (Bild 6) folgt, dass der tatsächliche Kalzinierungsgrad bei 654-700 ° C deutlich höher ist und beläuft auf 20,4 % für die konventionell feine Rohmischung. Dies ist auf den im Ofen bestehenden Material-Kreislauf zurückzuführen, der infolge der Material-Austragung mit den Ofengasen aus den heißersten Bereichen der Zwischenzone und dessen nachfolgenden Absetzens in Entstaubungsanlagen, Zyklonvorwärmer und kälteren Ofenbereichen durch niedrigere Gastemperaturen und der daraus resultierenden Abnahme deren Geschwindigkeit entsteht.

Wenn man davon ausgeht, dass in kälteren Bereichen der Zwischenzone des Ofens der wahre Entsäuerungsgrad des Brenngutes der Staubkreislauf maßgebend bestimmt, wäre beim Brennen der extrem groben Rohmischung bei einem um bis zu 50 % stark abgenommenen Staubausstoß aus dem Ofen [7-12] und bei angenommen gleicher Effizienz der Wärmeübertragung im Ofen mit einem um bis 50 % abgenommenen Entsäuerungsgrad des am 91 m ausgeladenen Brenngutes von 20,4 % auf 10.2 % zu rechnen. Da der Entsäuerungsgrad tatsächlich um ca. 18,14 % von 20,4 % für die konventionell feine Rohmischung auf 24,1 % für die extrem grobe Rohmischung zugenommen hat, ist die tatsächlich verbesserte thermische Aufbereitung der extrem

groben Rohmischung in Wirklichkeit maßgebend auf das über 2-Fache höher als erwartet.

3.2. Wärmeaustausch und Leistungsvermögen der Wärmetauscheröfen.
Als Hauptkriterien zu nachweislichen Erläuterungen der gewonnenen industriellen Erfolge sind Kreislaufe und der Füllungsgrad im Ofen sowie die spezifische Ofenleistung bei Brennen der extrem groben Rohmischung in Betracht genommen.

Bei einer Eintrittstemperatut der Rohmischung in den Ofen von 800 °C dürfte deren Entsäuerungsgrad ca. 10 % betragen [16]. Der tatsächliche Entsäuerungsgrad der konventionell feinen Rohmischung bei deren Eintrittstemperatur in den Ofen von 800 °C liegt allerdings bei 59-65 % erheblich höher. Das ist auf den Staubkreislauf zwischen dem Ofen und dem Wärmetauscher zurückzuführen. Daraus folgt, dass den wahren Entsäuerungsgrad der Rohmischung beim Eintritt in den Drehofen der Staubkreislauf maßgebend bestimmt. Bei einem ca. 50 % stark abgenommenen Staubausstoß aus dem Ofen [7-12] während des Brennens der extrem groben Rohmischung unter angenommen gleicher Effizienz der Wärmeübertragung im Zyklonvorwärmer ist daher mit einer um bis 50 % möglichen Senkung des Entsäuerungsgrades des in die Ofeneinlaufkammer eintretenden Brenngutes (d. h. von 59-65 % auf etwa 30-33 %) zu rechnen. Da der Entsäuerungsgrad der extrem groben Rohmischung von 59-65 % für die konventionell feine auf 69-71 % um ca. 17 % zunimmt, ist die tatsächlich verbesserte thermische Aufbereitung der extrem groben Rohmischung enorm auf das über 2-Fachen höher als erwartet.

Die durch die erhöhte Umdrehungszahl bedingte höhere Aufheizgeschwindigkeit im Ofen löst beim Brennen der extrem groben Rohmischung eine stärkere Steigerung der Intensität der Wärmeübertragung im Drehofen und die daraus resultierende beschleunigte Mineralbildung aus. Das lässt eine enorme Steigerung der Ofenleistung erreichen. Die gleichzeitige Steigerung der Stabilität des Ofenbetriebs mit Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit auf bis 56,78 cm/s bei einer auf 70 t/h Rohmischung erhöhten Leistung des Ø3,4x49 m Drehrohofens mit 4-stufigem Zyklonvorwärmer deutet auf weitere potenzielle Erhöhung der Ofenleistung.

Die festgestellte außergewöhnlich hohe Ofenleistung beim Brennen der extrem groben Rohmischung ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass durch einen um ca. 1/4 höheren Litergewicht der extrem groben Rohmischung der Füllungsgrad im Drehofen bei zunehmender Leistung auf ein optimaler Füllungsgrad gesenkt wird. Der optimale Füllungsgrad im großtechnischen Ofenbetrieb liegt bei 13 % [4].

Bilder 7 und 8 zeigen, wie stark die Senkung des berechneten Rohmischung- und Brenngut-Füllungsgrades mit steigender Ofenleistung durch Einsatz der extrem groben Rohmischung im Vergleich zur konventionell feinen zu erreichen ist. Daraus folgt, dass bei einem optimalen Füllungsgrad von 13 % [4] das Potential zur Steigerung der Ofenleistung noch vorhanden ist.

Im praktischen Ofenbetrieb der Wärmetauscheröfen ohne Calcinator ist neuerlich spezifische Ofenleistung von 2,3 t/m^3*24h bekannt [4]. Dies wird u. a. durch Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit des Drehofens auf etwa 50 cm/s erreicht [4]. Die erreichte Ofenleistung und daraus berechnete spezifische Ofenleistung (t/m^3*24h) während zunehmender Eingabe der Rohmischung auf bis zu 75 t/h ist den Bildern 9 und 10 zu entnehmen. Es folgt, dass durch das extrem Grobmahlen der Rohmischung bei einer auf etwa 51,91-56,78 cm/s erhöhten Umfangsgeschwindigkeit des Drehofens die maximal bekannte spezifische Ofenleistung von 2,3 t/m^3*24h mit 2,82-3,03 t/m^3*24h maßgebend überschritten worden ist.

Die Bildung der SiO_2- reichen Schmelze bei um bis 200 °C niedrigen Temperaturen mit der daraus resultierenden Verlängerung der Sinterzone um bis 50 % beim Brennen der extrem groben Rohmischung lässt den Zeit- und Temperaturabstand zwischen der

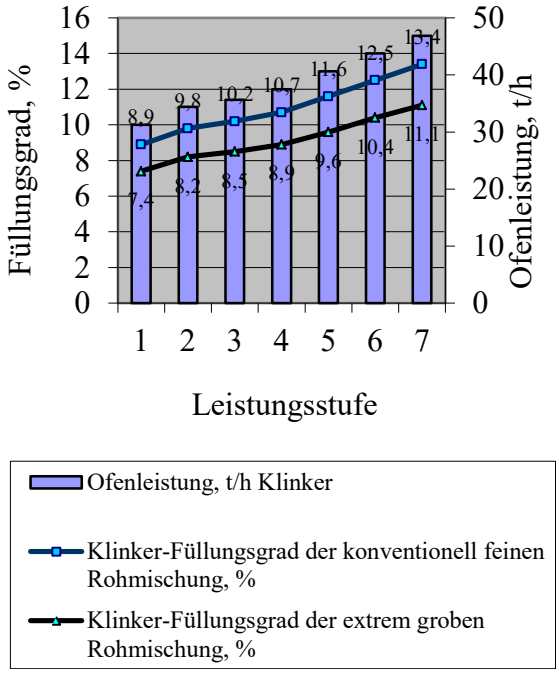


Bild 7: Senkung des berechneten CO_2-freien Brenngut-Füllungsrades während der Steigerung der Ofenleistung durch Einsatz der extrem groben Rohmischung im Vergleich zur konventionell feinen.

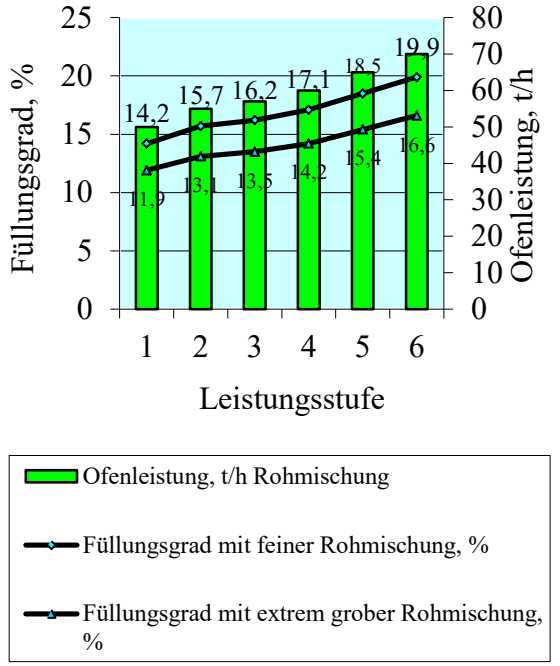


Bild 8: Senkung des berechneten Rohmischungs-Füllungsrades während der Steigerung der Ofenleistung durch Einsatz der extrem groben Rohmischung im Vergleich zur konventionell feinen.

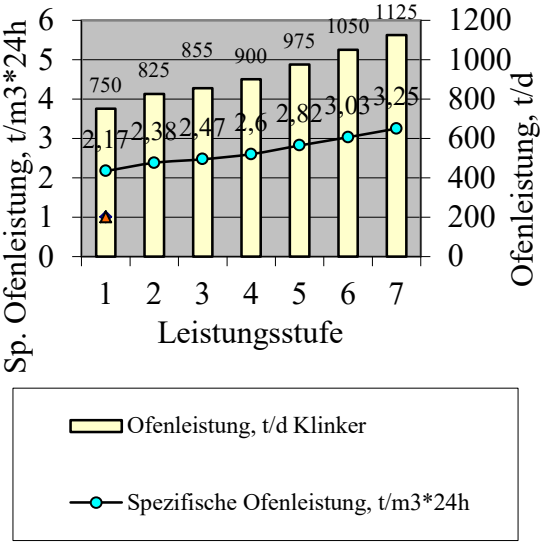


Bild 9: Spezifische Ofenleistung mit Zunahme der Ofenleistung beim Brennen der extrem groben Rohmischung.

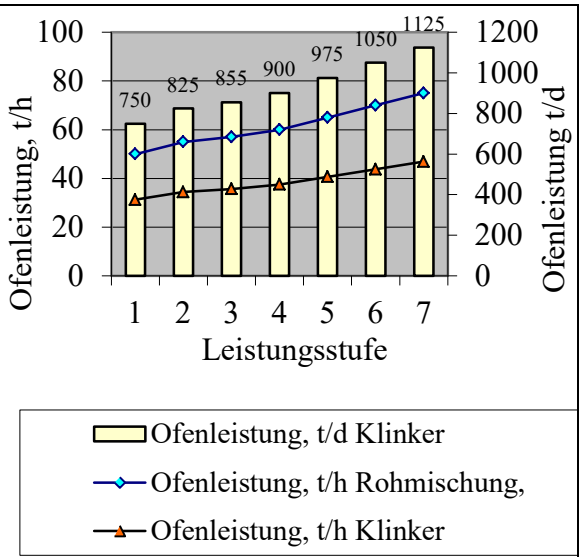


Bild 10: Erreichte Ofenleistung beim Brennen der extrem groben Rohmischung.

Calcit-Entsäuerung im Zyklonvorwärmer und Calcinator einerseits und der Alitbildung durch die Schmelze in der Sinterzone des Ofens anderseits verkürzen und dadurch die CaO-Sammelkristallisation zu minimieren. Eine weitere Verringerung der CaO-Sammelkristallisation ist durch die erhöhte Umdrehungszahl des Ofens zu erreichen. Wie aus den vorhandenen Betriebserfahrungen folgt, wirkt die höhere Umdrehungszahl bei der extrem groben Rohmischung dank dem gut funktionierten Rollvorgang deutlich effektiver als bei der konventionell feinen Rohmischung.

4. Zusammenfassung

Die industriel festgestellte besser ablaufende thermische Aufbereitung der extrem groben Rohmischung im Zyklonvorwärmer und im Ofen ist wie folgt zu erklären: Die extrem grobe Rohmischung lässt die beim Aufheizen im Zyklonvorwärmer über 200 °C reaktivierte Oberflächenenergie des Brenngutes und damit dessen Neigung zum Aggregieren erheblich verringern. Der für das Austreiben des adsorptiven H_2O bei 200°C ermittelte Energiebedarf ist für die extrem grobe Rohmischung um 10-25 % kleiner als für die konventionell feine. Um auf 80 % der Gasstromtemperatur aufzuheizen, liegt die Erwärmungszeit eines frei schwebenden 0,16-2 mm großen Kornes unter 0,2-1 Sekunde. Tatsächlich beträgt die Durchgangzeit der Rohmischung mit Korngroßen von bis 0,3-0,5 mm durch den Zyklonvorwärmer 25-32 Sekunden. Das ist auf die massive Aggregatbildung in üblich feinen Rohmischungen zurückzuführen, die die Wärmeübertragung von Ofengasen zum Brenngut enorm begrenzen. Trotz Zunahme der nach DTA ermittelten Entsäuerungstemperatur der extrem groben Rohmischung um etwa 60 °C nimmt deren industriell erreichten Entsäuerungsgrad nach dem Zyklonvorwärmer durch verbesserten Wärmeaustausch um ca. 10% zu.
Durch das auf 1200-1400 g/l erhöhte Schüttgewicht der extrem groben Rohmischung nehmen die Wärmeleitung und der Rollvorgang im Brennbett erheblich zu. In der Übergang- und verlängerten Sinterzone des Ofens finden eine intensive Erneuerung und Zunahme der Oberfläche des Brennbettes statt. Dadurch werden die Wärmeübertragung und die Zahl der Reaktionskontaktstellen vergrößert, die die topochemische Brenngutsinterung beschleunigen. All dies bedingt eine um bis 30-40% höhere Leistung des Ofens. Das Litergewicht, die Temperatur und der Entsäuerungsgrad des Brenngutes aus dem extrem groben Rohschlamm ist entlang des Ø5x185 m Nassofens um ca. 7-10 % höher als aus dem konventionell feinen. Die tatsächlich verbesserte thermische Aufbereitung der extrem groben Rohmischung liegt nach dem Nass- und dem Trockenverfahren entsprechend bis um 50 % und um ca. 85 % höher als der konventionell feinen. Das höhere Litergewicht der extrem groben Rohmischung lässt den Füllungsgrad in Öfen bei deren enorm höheren Leistungen auf einen optimalen Füllungsgrad von ca. 13 senken. Die extrem grobe Rohmischung löst bei einer schnellen Aufheizung eine deutlich schwächere Zunahme der Entsäuerungstemperatur von Calcit aus und lässt bei einer erhöhten Umfangsgeschwindigkeit des Ofens die maximal bekannte spezifische Ofenleistung maßgebend (um. ca. 30%) überschreiten.

5. Literatur

/1/ Taylor, H. F. W.: CEMENT CHEMISTRY. London New York 1990.
/2/ Butt, J. M., Sitschov, M. M., Timaschov, V. V.: Chemische Technologie von Bindemitteln, Moskau, «Hochschule» 1980.
/3/ Locher, Friedrich W.: Cement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Düsseldorf, VBT, 2000, 522 S.
/4/ Walter H. Duda Cement-data-book: Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie Band 1 Bauverlag, 1977, 539 S.
/5/ Ludwig, U.: Einflüsse auf das Sinterverhalten von Zementrohmehl. ZKG, Nr.

4,/1981, 34. S. 175-185.
/6/ Grigel, W., Oberheuser, G., Wolter, A.: Untersuchungen zur Heterogenität von Rohmaterialien und Rohmehlen und ihre Aussage hinsichtlich des Brennverhaltens. ZKG, Nr. 10/1985, 38. S. 589-590.
/7/ Lörke, P.: Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – Part 1: ZKG International, 1/2011, pp. 48-58.
/8/ Lörke, P.: Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – Part 2: ZKG International, 2/2011, pp. 55-63.
/9/ Lörke, P., Röck, R., Herzinger, E.: Energyefficient cement production using an extremely coarse raw mix – Part 1: ZKG International, 3/2013, pp. 48-58.
/10/ Lörke, P., Röck, R., Herzinger, E.: Energyefficient cement production using an extremely coarse raw mix – Part 2: ZKG International, 6/2013, pp. 48-58.
/11/ Lörke, P.: Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation. “ALITinform” International Analytikal Review, No. 3 (35) 2014, pp. 16-31.
/12/ Lörke, P., Tschukmarev, A., Korobkov, P.: Betriebserfahrungen der energiesparenden Produktion von Zement aus der extrem groben Rohmischung. Cement und seiner Verwendung.. No. 3, pp. 76-85.
/13/ Zurakowski, S.: Design Parameters of Cyclonic Heat Exchangers, Przemysl Chemiczny (Chemical Industry) 8, 1957, pp. 474-479, Warsaw.
/14/ Butt, I. M., Timaschov, V. V.: Portlandzementklinker, Moskau, Strojizdat, 1967, 303 S.
/15/ Rutle, J.: Investigation of Material Transport in Wet Process Rotary by Radio Isotops Pit and Quarry 7, 1955, p. 120-136.
/16/ Vogel, R., Schwerdtfeger, I.: Schlussfolgerungen aus thermischen Wirkungsgraden von Schwebegaswärmetauschern, ZKG 3/1968, pp. 120-123.

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr. Paul Lörke paul-loerke@web.de
Forschungszentrum „Linotec“
Am Sonnenhut 255, 51109 Köln

Pierkes, R.; Rickert, J.

Automated quantitative XRD - a tool for cement quality control

1 Introduction

The mineralogical description of clinker and cement samples by means of X-ray diffraction is well known since the introduction of the measurement method itself. Portland cement is a suitable material for that assessment because its essential constituents are crystalline and therefore cause interpretable diffraction peaks in the pattern. Since the 1990s the quantitative X-ray diffraction via Rietveld refinement is increasingly used in cement plants for the description of clinker quality and the composition of cements with several main constituents.

By developing robust preparation and measuring machines as well as a dramatic increase in computing power the-fully automated implementation and evaluation of X-ray diffraction measurements in cement production in principle are technically feasible. The Rietveld method gained most acceptance as quantification method for such complex phase mixtures like cement. This iterative "best fit" method with a very large number of variable structural parameters usually requires an interactive control by specially trained personnel. The application as a fully automated method depends on the achievable accuracy and reproducibility of the measurements and evaluations. A sufficient robustness of the analysis is of same importance, which has to provide sufficiently precise results even with some unavoidable variations in the industrially produced material mixtures. The manufacturers of analytical technology usually provide software solutions systems which, however, often are operated as a “black box” system after commissioning.

The following open questions on the use of quantitative X-ray diffraction (QXRD) with the Rietveld method in cement production were treated by a research project:

- How reproducible is the method in the fully automated mode (sampling, preparation, measurement, evaluation)?
- What measuring and evaluation settings are recommended for a most robust QXRD analysis for various types of cement?
- How sensitive responds the method to industrially usual variations in the raw materials and products? When are adjustments of the method necessary and what kinds of adjustments are appropriate?
- How accurate is the analysis of composite cements containing, e. g. X-ray amorphous or various silicious components?
- Is the precision of the method sufficient to assess gradual changes in the product flow within short times in order to minimize waste products non-conforming to standard requirements?
- Could time and cost consuming reference analyses for quality control purposes be supplemented or replaced by QXRD?

2 Experimental approach

The research project consisted of several consecutive work packages. In the first package robust processing and evaluation routines had been developed for various types of cement. Thereby laboratory cements of known composition were prepared and analysed by means of QXRD, testing various cement compositions within and beyond the normative limits. The precision as well as the reproducibility was determined.

In a second work package the routines have been used for the description of numerous industrially produced cements. Compared to the results of chemical reference test

methods the quality of the QXRD analysis and possible limits of its application were defined. In a third package raw materials for composite cements and their fineness are varied in order to determine the sensitivity of automated X-ray analysis to production fluctuations.
Finally, the applicability of the routines has been checked in the factory scale using production data. On one hand data from extended production periods, on the other hand short-term changes in the product composition (e. g. changing the cement type on a ball mill) were evaluated.

3 Results and recommendations

3.1 Sample preparation

The conditions for an optimised preparation of powder samples used in diffraction experiments are well known. Automated measurements in a cement plant require a fully-automatic sample preparation. Thereby preparation machines with variable, programmable processing steps are commercially available. With regard to the robustness and comparability of measurements this machines fulfill the very important fact that the samples are always prepared in exactly the same manner, so that any influence of sample preparation on the measuring result is minimized.
From the investigations of the research project some boundary conditions for the preparation of cement samples can be derived. Industrially ground cements usually have a suitable fineness to be examined by QXRD. Therefor pre-crushing and –milling steps are not necessary. The main milling step should primarily serve the homogeneity with the grinding and pressing aid that allows the production of mechanically stable and dust-free pressed pellets. In general, the milling intensity of X-ray diffraction preparations should be kept as low as possible. The amount of sample and of grinding and pressing aid should be chosen to generate pressed pellets of sufficient thickness and mechanical stability. The same applies for the pressing times and pressures. Usually one can follow the recommendations given by the manufacturers of the preparation machines. At high dosage of grinding and pressing aid possibly crystalline ingredients (e. g. Sucrose) have to be taken into account for the evaluation.
Possibly it may be advantageous to install product-specific preparation routines. For comparative measurements it is absolutely necessary to prepare all samples in exactly the same manner.

3.2 Measurement and evaluation basics

Measurement conditions were not examined within the research project so that the well- known rules to get suitable powder diffraction pattern were considered (intensity, measuring range, goniometer adjustment etc.). The settings for the evaluation, however, demanded a closer examination. Even with an automated sample preparation it cannot be excluded that minor differences in the preparation level of the pressed pellet occur (sample height error), so that an auto-correction should be activated in the evaluation software.
The evaluation range should cover all relevant peak positions of the samples, but must be at least slightly smaller than the measuring range. In a close link to that, the definition of the background is essential particularly for the evaluation results on X-ray amorphous phases. The automated evaluations in the research project were carried out with a Chebychev polynomial. To avoid a fit where the background oscillates excessively and may cover some peak bases of large phase reflections the polynomial order was restricted to “5”.

Especially for the automated analysis the so-called “evaluation file” is essential which must contain all the provisions of phase selection and their respective structural parameter needed for the evaluation. This file will be combined with each current measurement data from the production steps without any further control. All comparative analyses on different samples must necessarily begin exactly with the same evaluation file. Already changed initial values for structural parameters may lead to slightly different results.
The phase selection for the evaluation files has to be taken with special care. Because the Rietveld method normalises all detected phase contents to 100%, the evaluation file must include all relevant mineral phases of the sample. Theoretically, all conceivable phases must be considered. but accessory phase contents close to the limit of determination could lead to overestimations or even fail detections. Therefore it is recommended for robust evaluation files to dispense mineral phases, which occur only in trace amounts and do not affect the product properties. The resulting over-determination of the main phases in a magnitude of 1 - 2 mass % is acceptable, as that is in the range of precision of the QXRD anyway.
For special minerals, it could be useful to choose different structures, in order to evaluate various modifications separately (e. g. cubic and orthorhombic C_3A).
The selection and limitation of the variability of structural parameters of individual phases (lattice spacing, crystal angle, distortion, crystallite sizes, textures etc.) should take place against the backdrop of robust evaluation. With minerals in trace amounts, showing very small, partially indistinct or superimposed peaks, it may be useful to fix structural parameters in order to avoid errors due to incorrect overlay corrections. This should be done disregarding theoretical crystal-chemical aspects. Parameters which are usually used for the analyses of detailed crystallographic structures (e. g. atom positions, occupancy levels of individual atomic layers) should not be used in the QXRD analysis of such a bulk material like cement.

3.3 Evaluation of Portland cement and limestone cement

An evaluation range from 5 to 65 ° 2θ (Cu-Kα radiation) covers all major peaks of the crystalline components of Portland cements and limestone cements. A sensible selection of structures comprises the clinker phases alite, belite-β, cubic and orthorhombic C_3A, C_4AF, free lime, periclase and arcanite. Depending on the raw materials and the firing conditions additionally α'-belite and aphthitalite may be useful. In some plants a second alite modification (M1 / M3) is analysed which is not considered in this research project. Intermediate phases of the clinker burning process (e. g. mayenite, spurrite) are usually neglected. From the minor constituents or limestone as main cement constituent phases like quartz, calcite and possibly dolomite and illitic clay minerals have to be considered. Hydration products of low cristallinity like syngenite or portlandite should only be evaluated when occuring regularly, as their contents easily will be overestimated in common evaluations. Further important structures are the sulphate agents gypsum, anhydrite and bassanite.
Preferred orientations (PO, textures) could also affect the evaluation results. While the texture of alite could be determined quite easily and reliable, the textures of calcite, gypsum, anhydrite and bassanite may vary considerably depending on the raw materials and the preparation. In addition, the bassanite main peak is superimposed by strong alite intensity. Manufacturers of preparation machines recommend to adjust the evaluation of sulphate contents of well-known samples by variation of their texture and to fix these parameters for the analysis of all similar samples prepared in the same manner. Table 1 summarises a useful set of phases and structural parameter to be used for the evaluation of Portland cements and limestone cements.

Table 1 Start parameters of an evaluation file for Portland cements and limestone cements

Phase	Structure (example)	Space group*)	structure parameter differing from ICCD*)
Alite	M1 / Nishi	Cm	CS 80–1000, PO in (10-1) 0,8–0,9
Belite	β-/Mumme	P21/c	CS 70–250 nm
C_3A_{cub}		Pa3	CS 80-500 nm
C_3A_{orth}		Pbca	a, b, c fixed, CS 110-500 nm
$C_2(A,F)$	Colville	Ibm2	CS 100-1000, Strain L, PO in (010) 0,8-1
Free lime		Fm3m	CS 80-500
Periclase		Fm3m	CS 80-500
Arcanite		Pnma	a, b, c fixed, CS 150-500
Aphthitalite		P-3m1	not activated
Gypsum		I12/a1	a, b, c, beta fixed, CS 100-1000, PO[2)] in (010) 0,5-0,7
Bassanite	Bezou	I121	a, b, c, beta fixed, CS 70-500, PO[2)] in (001) 0,65-1
Anhydrite		Cmcm	a, b, c fixed, CS 80-500, PO[1)] in (100) 0,5-1 ; (010) 0,7-1
Calcite		R-3c	CS 100-500, PO in (104) 0,75-0,9
Quartz		P3221	a, c fixed, CS 100-500
Portlandite		P-3m1	CS 500-1000, PO in (001) 0,5-0,9

*) acc. ICDD-Database PO = Texture (preferred orientation) a, b, c = lattice parameter
[1)] typical PO identified from preparation tests to be fixed in further evaluations

Table 2 Reproducability of preparation, measurement and evaluation on Portland cement

Phases	Reproducability							
	Preparation + measurement[1)]				Measurement[2)]			
	Mean	Min	Max	St.dev.	Mean	Min	Max	St.dev.
C_3S	66,1	65,27	66,91	0,64	65,2	64,52	65,57	0,40
C_2S	5,7	4,95	6,48	0,50	6,1	5,63	6,32	0,28
C_3A_{cub}	2,5	2,40	2,64	0,11	2,5	2,42	2,65	0,10
C_3A_{orth}	4,6	4,29	4,76	0,18	4,4	4,29	4,52	0,09
C_3A_{total}	*7,1*	*6,92*	*7,29*	*0,13*	*6,9*	*6,91*	*7,01*	*0,04*
C_4AF	9,2	8,83	9,49	0,27	8,9	8,77	9,37	0,25
Free lime	0,6	0,51	0,71	0,08	0,6	0,55	0,68	0,05
Periclase	1,3	1,13	1,41	0,11	1,3	1,20	1,36	0,07
Quartz	0,3	0,22	0,39	0,06	0,3	0,24	0,39	0,06
Arcanite	0,9	0,82	1,03	0,08	0,9	0,78	0,93	0,07
Gypsum	0,1	0,06	0,12	0,02	0,1	0,07	0,12	0,02
Bassanite	2,5	2,23	2,77	0,20	2,6	2,47	2,77	0,11
Anhydrite	1,8	1,23	2,23	0,37	2,1	1,97	2,18	0,08
Calcite	3,0	2,74	3,23	0,23	3,1	3,02	3,23	0,09
Portlandite	0,6	0,21	1,05	0,36	1,1	1,00	1,15	0,06

[1)] 6 samples, each in single measurement [2)] 1 sample, measured 10 times

Using extraordinary fine-grained limestone powder could lead to calcite enrichment and an enhanced texture in the sample surface leading to an overestimation of calcite. The same effect may occur when the relative fineness of limestone and clinker varies in the production. When changing the limestone source possibly clay or dolomite contents have to be observed.
The reproducibility of measurement and evaluation on a single prepared sample is higher than on a set of samples of repeated preparation, particularly with minerals which tend to show preferred orientations. Nevertheless the accuracies achieved allow for a very detailed observation of any changes in the cement composition (Table 2).

3.3 Evaluation of composite cement types

Granulated blast furnace slag produced in central Europe is a predominantly glassy, X-ray amorphous material. The glass content is evaluated by covering its diffuse glass hump appearing in the diffraction pattern with a pseudo-structure (“hkl-phase”). It is described with a highly symmetric structure (e. g. a tetragonal one). Its "lattice parameter" has to be derived from a measurement of the pure granulated blast furnace slag sample. Finally the adjustment of the evaluation via the crystallite size or the cell mass has to be carried out on the basis of laboratory or production cements whose composition was determined by reference methods.
Again a sufficiently wide measuring range (e. g. 8 - 65° 2θ with Cu-Kα radiation) as well as the background definition (e. g. Chebychev polynomial of 5^{th} order) plays an essential role. When detecting very low levels of blast furnace slag, the robustness and accuracy can be increased by fixing the background oscillation (constant Chebychev coefficients ratio).
In that way blast furnace slag determinations can achieve accuracies in the order of the analysis according the CEN/TR 196-4. The reproducibility is similar as of cements with fully crystalline components.
Due to the similarity of the blast furnace slag produced in central Europe, the evaluation routine must not necessarily be adopted when changing the slag source in cement production, but the precision of the procedure should be checked in that case. The same applies to a targeted modification of the relative fineness of clinker and slag. At constant preparation, measurement and evaluation conditions, an increase of slag fineness of 200 cm^2/g acc. Blaine could rise the determined slag content by 0.5 to 1.0 mass % (Figure 1).
Cement types with other partially glassy main constituents (fly ash, pozzolan) could be evaluated in similar manner, but further crystalline phases of these main constituents have to be taken into consideration. As these kinds of material often show a stronger source dependent diversityd, the evaluation has to be adopted anyway when changing the raw materials. Most challenging is the analysis of composite cements with more than one X-ray amorphous component which will not be treated within this publication.

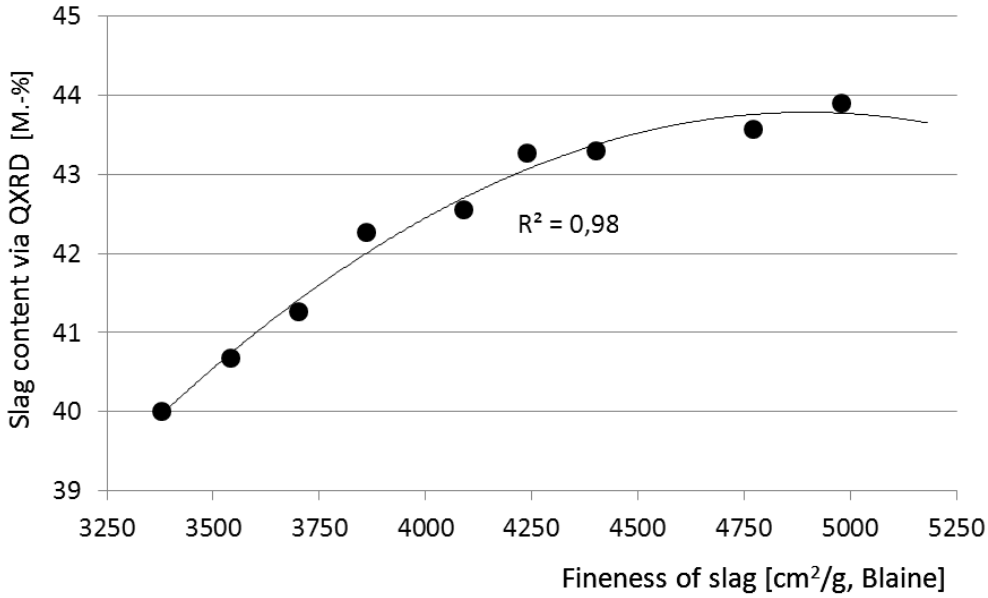


Fig. 1 Slag content analysis via automated QXRD on laboratory cements with 40 mass % of slag of different fineness (evaluation adjusted on cement with coarse slag)

4 Application on production data

The suitability of the automated QXRD was tested by application of the evaluation routines on production control data from cement plants. On one hand data from extended production periods, on the other hand short-term changes in the product composition (e. g. changing the cement type on a ball mill) were analysed.

One example describes the process of starting the production of a CEM I in a cold ball mill. Additionally to the clinker sulphate agents and kiln dust as minor constituents were fed. Within 2.5 hours after starting each ten minutes product samples leaving the mill were taken and analysed by means of automated QXRD, using a pre-defined evaluation file.

Figure 2 shows the temporal development of selected mineral phase contents. Alite represents the clinker amount, gypsum the sulphate phases. Calcite, quartz and most of the free lime are related to the dust fraction, consisting apparently of a mixture from raw meal and de-carbonated kiln dust.

30 to 45 minutes as well as 120 minutes after mill start the dust content was increased for a short time, linked with decreased results for alite. Due to the chemical similarity of the compounds in the system alite-calcite-free lime-quartz it would not be possible to observe these fluctuations by chemical analyses and calculations. Regarding the sample after 45 minutes it became obvious that the two types of dust presumably had been fed separately. The calcite as well as the quartz content (representing raw meal dust) increased further on while the free lime content (representing a de-carbonated kiln dust) was lowered already. Theoretically there might be two reasons for such an effect. Either two dusts were fed with a temporal delay, or specific phases like calcite show longer retention times when passing a ball mill. The latter effect was less probable as the second maximum of dust dosage (at 120 minutes) did not show any “retention” of calcite.

The gypsum content levels out by about 4 mass %, independently from the fluctuations of the other components. It was expected to observe some dehydration effects with loss in gypsum and increase in bassanite contents, but the mill temperature at the end of the tests did not exceed 95 °C, so the dehydration did not take place so far.
All observed fluctuations in the cement composition when starting the milling process are negligible and will be balanced as a result of intensive homogenisation processes, e. g. in the cement silo. The conformity to the standard required composition is tested regularly and documented in the factory production control.

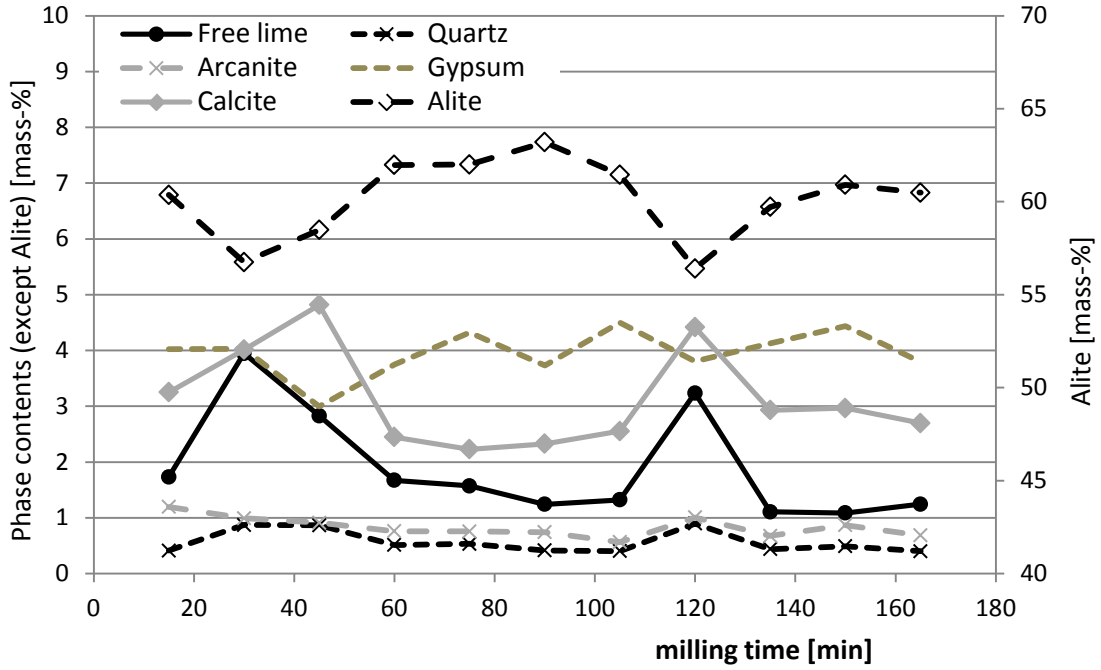


Fig. 2 Temporal development of selected mineral phase contents after starting a milling process in CEM I production, analysed with automated QXRD

4. Conclusions

Quantitative X-ray diffraction is the most effective tool to analyse the mineral phase composition in clinker and cement samples. The information could be used to assess the product properties, or to prove the conformity with standard requirements. The applicability of the QXRD as a fully automated method for production control laboratories was investigated. Beside a reproducible sample preparation the definition of robust evaluation files is very important.
Numerous measurements on laboratory cements of known composition and of technical cements whose composition were analysed by wet chemical reference methods were performed. The resulting evaluation files were applied on sets of production samples which represent long-term production periods or short-term material changes e. g. in milling processes.

The evaluation results and the application tests show how reliable the mineralogical phase composition of cements could be observed by automated QXRD. If the evaluation files are defined carefully and in close adjustment to the plant- and type-specific parameter even slight changes in minor constituents or in the cement composition become clearly visible. These data could be used to make corrections in the production process, or to monitor specific product parameters. Despite the overall positive assessment of the measurement method, it is obvious that applying QXRD as a black box system without maintenance by an experienced staff carries a risk of significant errors.
The accuracy and reproducibility of QXRD could allow for using the method for quality assessment in factory production control issues. The requirements for that are:

- plant- and probably cement type-specific adjustment of the evaluation files,
- checking the routines when changing raw material or manufacturing steps like milling or mixing procedures,
- regular monitoring against normative reference methods,
- skilled XRD experts must maintain the evaluations regularly.

4. Acknowledgement

The IGF project 17397 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

Author:

Dipl.-Min. Roland Pierkes roland.pierkes@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert
VDZ gGmbH
Tannenstr. 2
40476 Düsseldorf

André Bätz (1), Holger Wulfert (2), Paul Erwerth (3) Andreas Schiffers (4), Andreas Jungmann (5), Dirk van Mechelen (6)

(1) Loesche GmbH, Düsseldorf Germany
(2) Loesche GmbH, Düsseldorf Germany
(3) Loesche GmbH, Düsseldorf Germany
(4) Cala Aufbereitungstechnik GmbH & Co. KG, Aachen Germany
(5) Cala Aufbereitungstechnik GmbH & Co. KG, Aachen Germany
(6) Aggregate Consultants bvba, Willebroek Belgium

SELECTIVE COMMINUTION OF CONCRETE WASTE AND RECOVERY OF THE CONCRETE CONSTITUENTS IN A GRINDING-DRYING PROCESS

Abstract

This article describes a new process for the separate recovery of the constituents of concrete waste by means of selective comminution in combination with dry separation by density. The process is based on a Loesche roller mill, which liberates the gravel and sand fractions in a non-destructive manner. Post-separation of the coarse fraction using an air jigging machine and/or a dry fluidized bed separation ultimately produces a recyclate of such a good quality that it can be used to completely replace the natural rock fraction. It can be demonstrated that under equal concrete manufacturing conditions the obtained recyclates (recycled gravel, sand and filler) are all just as good as, if not superior to, the natural rock fraction. Moreover, utilisation of filler consisting mainly of ground hardened cement paste fraction promises residual reactivity. This process also enables the alternate grinding of very different primary and secondary raw materials, such as steel slag, granulated blast furnace slag, clinker and concrete in a single plant, operated in campaigns.

1. FUNCTIONING OF SELECTIVE COMMINUTION IN A LOESCHE MILL

The fundamental idea is to use a “Loesche mill”, a grinding unit that is normally employed for fine comminution, for reducing a material consisting of several components into its individual components, without involving an undue amount of comminution work. The multicomponent material in this case is concrete, which essentially consists of three solid components gravel, sand and hardened cement paste.

From the numerous measurement criteria that can be applied for characterising the strength of solid components, the authors decided to use the Vickers hardness of the individual components for the purpose of describing the comminution resistance. To enable this, a series of raw material tests was conducted at the Institute for Mineral Processing Machines at the University Bergakademie Freiberg. Vickers hardness was determined from polished sections prepared from relevant samples. By way of example, Fig. 1 shows the great difference between the strength values of the examined individual concrete components.

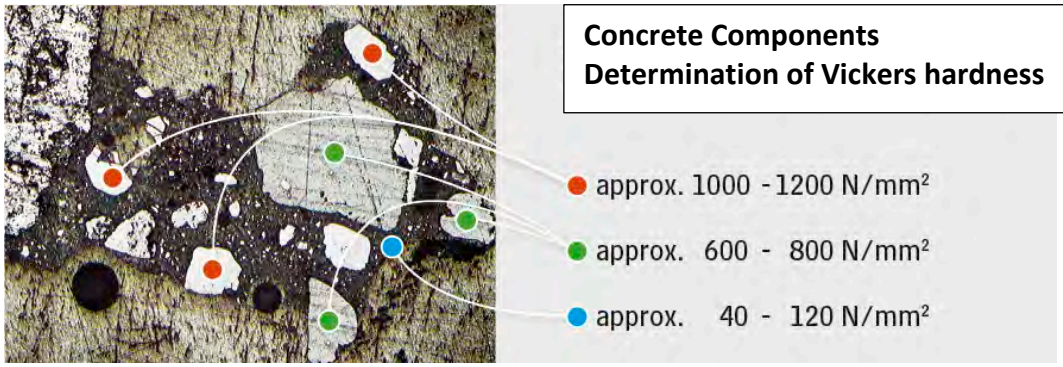


Fig. 1 Vickers hardness values of the individual concrete components

Given such differences like in this case, it is appropriate to operate the comminution process in a manner that exclusively disintegrates the hardened cement paste/cement paste matrix and preferably leaves the other components in their original particle size. However, owing to the low strength of the hardened cement paste matrix, a gentle attritional pressure crushing is more appropriate for this purpose. The disintegration and separation process is as schematically represented in Fig. 2.:

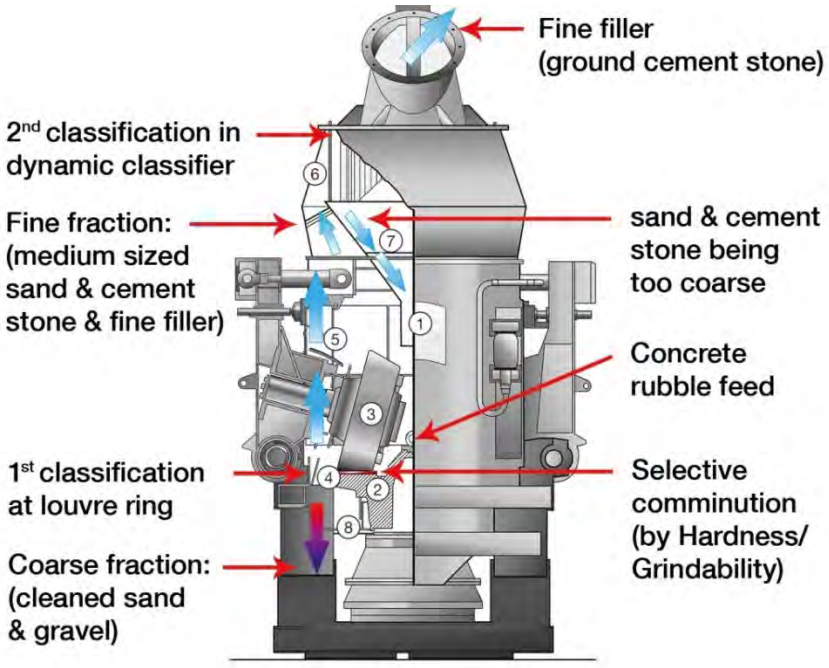


Fig. 2 Process sectors in the Loesche mill

The feed material (1) is deposited onto the centre of the grinding table (2) and then carried under the grinding roller (3) by centrifugal force. A bed of material is formed between the grinding roller and the grinding table, the height of which is regulated by the dam ring around the outer edge of the grinding track. Due to appropriate setting of the grinding table rotation speed and the grinding force the material in the bed is subjected to a shearing, frictional compressive stress. The only difference to a standard design Loesche mill for the cement industry is the special design of the hydraulic pressure system of the grinding rollers. A substantial flow of material is discharged through the vane ring (4), even against the air stream. This is the first point of material

separation/classification, as lumpy and heavy material falls into the discharge system (8) due to the force of gravity, despite the flow strength of the rising stream of air. The air stream (5) transports the finer and lighter material upward to the second classification stage, the dynamic separator (6). This separator collects the adequately fine-ground filler from the coarser material, the fine sand and the remaining mortar/hardened cement paste aggregates. These rejects pass through the separator cone (7) and are returned to the grinding process.

2. TESTS IN THE LOESCHE PILOT PLANT

2.1 Execution

All the tests were conducted in the Loesche pilot plant using a test mill of the type LM3,6 (Fig 3) which is normally used for trials in order to obtain the fundamental data for designing machines, processes and plants for the cement industry.

Fig. 3 Pilot plant mill LM 3.6

Detailed testing was performed with two types of concrete, the first with a quality of C 20/25 (30 MPa) – subsequently called concrete 1 – and the second with a quality of C 55 (60 MPa) – subsequently called concrete 2.

The compositions of the concretes specially produced for the tests are shown in Table 1.

Concrete formulation		1	2
Material strength (28d)	MPa	30	60
	kN/m^2	30 000	60
Concrete (total)	M.-%	100	100
Gravel	M.-%	43.9	40.6
Sand	M.-%	26.5	25.7
Concrete granulate	M.-%	5.0	5.5
Hardened cement paste	M.-%	24.6	28.2
True density	kg/dm^3	2.13	2.23
Hardened cement paste	M.-%	100	100
Cement	M.-%	19.2	35.9
Slag	M.-%	44.8	35.9
Limestone meal	M.-%	0.0	0.0
Water	M.-%	35.8	27.7
Concrete chemistry	M.-%	0.2	0.5

Tab. 1 Composition of the tested concrete qualities and of the hardened cement pastes

For evaluation of the tests, the density of the concrete aggregate was defined as max. 2.5 t/ m³, while the densities shown in Table 1 (2.13 and 2.23 t/m³) were taken as a basis for the filler. The evaluation was performed exclusively for the produced gravel (2-8 mm) and the filler derived from hardened cement paste. In addition to the mass balancing of the test results into the products sand, gravel and filler, the coarse products discharged from the mill were also subjected to a float/sink analysis at a density of 2.5 t/m³.

2.2 Separation Results

For both concrete types the achieved yield rate of filler product exceeded 85 %. Moreover, the produced filler consisted to over 90 % of ground hardened cement paste.

Parallel to that, the coarse grain fraction of > 2 mm contains a particle size mixture consisting to 60-70 % of gravel with almost totally clean surfaces that has obviously retained its natural round form. By contrast, the product with a density of < 2.5 t/m³ is a mixture of agglomerates consisting of coalesced and of unground mortar/hardened cement paste particles (Fig. 6). In this case, the yield of gravel is approx. 90 %.

If the focus is placed on obtaining a well-cleaned gravel product with minimal adhesions and a minimal amount of coalesced components, the grinding circuit can be set such that the coarse grained product has a purity of 93-95 %. In this case, the yield of hardened cement paste in the filler product rises to over 90 %, although the then produced filler product only has a hardened cement paste purity of 60-70 %.

Subsequent cleaning of the coarse grained product (sand and gravel) by means of highly-selective density separation enables qualitative improvement of the fine and coarse aggregates. Dry separation systems, such as those successfully employed for coal and slag separation, are suitable for this post-cleaning stage. [1, 2]

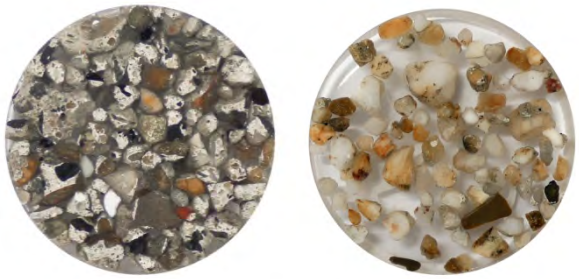


Fig. 6 Particles from the coarse ground product, embedded in resin for microscopic examination. Left: light material (-2.5 t/m³, right: heavy material (+ 2.5 t/m³)

2.3 Usability results

Just the optical impression of the two products is enough to show that the concrete recyclate produced by the Loesche process has greater resemblance to a sample of conventional natural gravel than to a typical recycled concrete rubble product.

Fig. 7 Granulates Left: 2/8 mm after the Loesche process, right: 4/30 mm, conventional

2.2.1 Usability of the gravel fraction

Concrete test blocks were produced using different mixtures of aggregates, but keeping a constant water-to-cement ratio and constant amount of added binder. The following table compares three comparable formulations and their results, which have been selected from the numerous test series.

These formulations are mixtures of the following aggregate products:

- Natural 2/8 mm gravel and natural 0/2 sand: Designation: NA
- Recycled aggregates from a standard process, grain-size curve adapted to NA: RC
- Recycled aggregate from the Loesche process, grain-size curve adapted to NA: RCLM

Natural aggregates: NA	M.-%	100	50	50
Recycled aggregates: RC	M.-%	0	50	0
Recycled aggregates: RCLM	M.-%	0	0	50
Cement CEM I 52.5 R	kg/m3	180	180	180
Water/Cement		0.37	0.37	0.37
Plasticizer/cement	%	0.8	0.8	0.8
Slump test 10 min.	mm	256	255	259
Slump test 60 min.	mm	232	185	225
Compressive strength 28	MPa	63	55	74
Compressive strength 56	MPa	74	63	82

Tab. 2 Comparison of the concrete properties after alternative usage of aggregates

The concrete produced from natural gravel/RC material shows a reduction in workability, indicated by the slump data, as well as lower compressive strengths than the concrete produced exclusively from natural material (strength reduction between 10 and 15 %). The characteristics of the formulation using natural aggregate and recyclate from the Loesche process was astonishing, because the produced concrete had comparable workability and also an increase in compressive strength of over 10 %. Possible explanations for the significantly higher compressive strength of concrete containing recycled aggregate from the Loesche mill are that due to the attritional stressing of the gravel particles their surfaces were roughened, resulting in improved bonding capability of the CSH phases compared to the smooth surface of primary gravel particles, or that the remaining coating of fine hardened cement paste on the gravel particles promotes an improved adhesion of the new hardened cement paste.

2.2.2 Usability of the hardened cement paste fraction of the filler (RCLM)

For the scenario of reduced addition of binding agent (POZ), orientation tests had the aim of indicating the degree to which a RCLM filler develops a reactivity that contributes to the strength of the concrete. Tests with reference cement CEM I 42.5 R examined the influence of the strength development in standard prisms in accordance with DIN EN 196 for two samples of filler (hardened cement paste from the recycling tests of concrete qualities 1 & 2). The individual mixtures were as follows:

- 30 weight-% of filler concrete 1 + 70 weight-% of reference cement
- 30 weight-% of filler concrete 2 + 70 weight-% of reference cement
- Reference cement as initial binding agent (CEM I 42.5 R) (28-day value: 48.7 MPa)
- 30 weight-% of quartz sand (0/2 mm fraction) + 70 weight-% of reference cement)

The quartz sand was employed as inert material with the purpose of being able to compare the increase in strength due to the RCLM filler.

The results of the compressive strength test after 28 days are shown in Fig. 8.

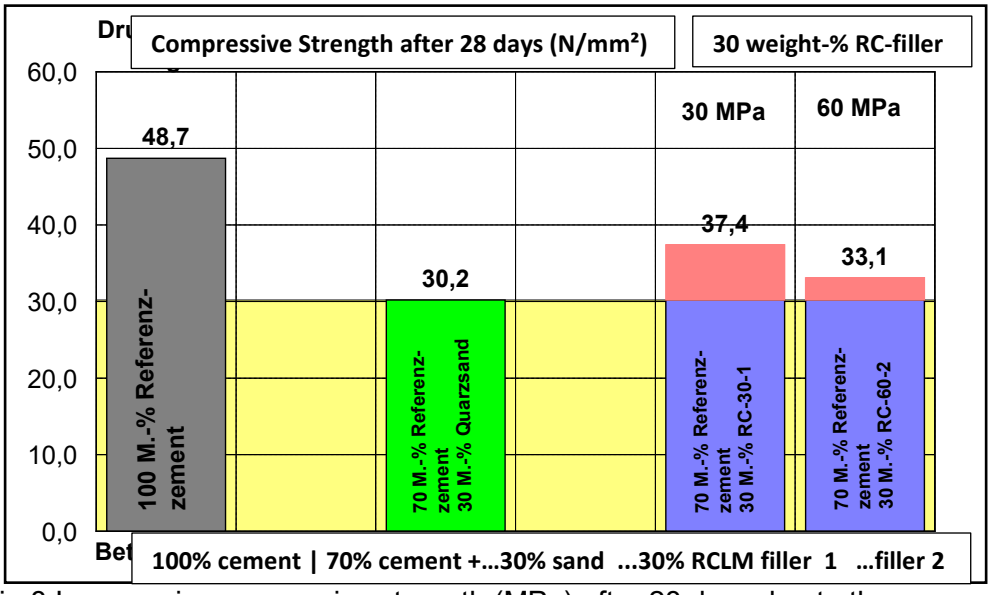


Fig 8 Increase in compressive strength (MPa) after 28 days due to the usage of reclaimed filler compared to the inert additive of 30 weight-% of quartz sand

The increase in compressive strength due to the 30 % addition of RCLM filler, i.e. filler with a content of more than 70 % ground hardened cement paste, proves that this filler possesses substantial binding agent reactivity.

In the case of the highest value (RCLM filler from concrete 1), it can be seen that the replacement of 30 % Portland Cement by 30 % RCLM filler can compensate more than half the loss of strength. Further test work is currently being carried out to answer the question regarding the cause of the strength increase resulting from the use of recycled gravels.

3. PLANT CONCEPTS

3.1 Concrete processing

Employing jigging machines [3, 4], the plant concept for producing aggregate materials from waste concrete combines disintegration in a Loesche mill with efficient density separation as it is shown in Fig. 9. The only difference to the mentioned references is that in this case the sorting is done by dry density separation processes.

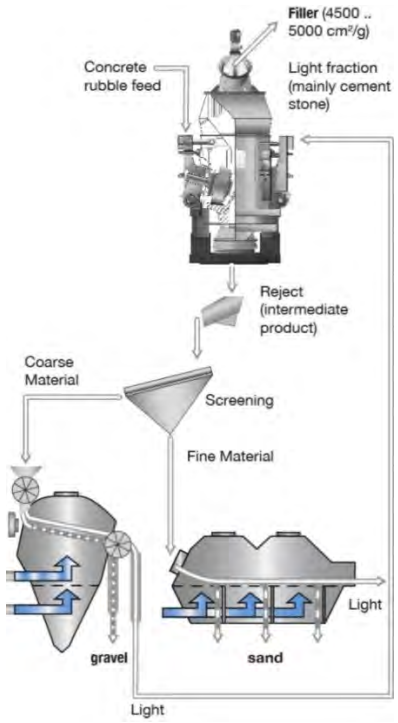


Fig. 9 Process for concrete rubble with the Loesche system

After the grinding, the overflow product (“rejects”) of the mill is separated from the sand and gravel fraction by screening. Next, density separation on an air jigging machine [1] separates the portion of finished gravel from the coalesced components that are not yet completely disintegrated.

Analogue to the processing of the gravel fraction, the sand fraction is subjected to density separation in a fluidised bed [2], which selectively separates the heavy material (sand fraction) from the mortar fractions and not yet completely disintegrated hardened cement paste conglomerates, i.e. the light material.

3.2 One mill for concrete processing AND for other multiple grinding & recycling solutions

It becomes more and more popular that tailor made fillers/binders are produced. Worldwide the production of composite cements (CEM V) is growing. A lower footprint in CO_2, less transport of raw materials availability of suitable raw materials in the neighbourhood of the place where cement/binders are needed opens the possibility to manufacture the proper binder nearby. One key word in this context is “urban mining”.

A lot of thermal/metallurgical processes produce a residue which can be used as a component for a binder type CEM V or similar.

The authors are aware that not all ashes and slag types can be used fine ground as binders, but some can.

Example: GBFS, BOF-slag, gypsum, limestone and concrete:

It is possible to use a standard Loesche mill not only for processing waste concrete, but also for the production of further materials for the cement industry. Due to the flexible operational mode of the Loesche mill and to the mill’s ability to change over from one type of feed material to another within just a few minutes, it would be practicable to use one and the same mill for alternately grinding concrete rubble, granulated blast furnace slag and possibly also BOF-slag, limestone, gypsum or even cement clinker

Such a plant consists of 4 process stages:

(1) The feed system for granulated blast furnace slag, gypsum, limestone or clinker
(2) The central grinding plant with hot gas producer and filter system
(3) Feed and processing system of the waste concrete or BOF slag
(4) Treatment of the coarse mill discharge material by means of a dry density separation process

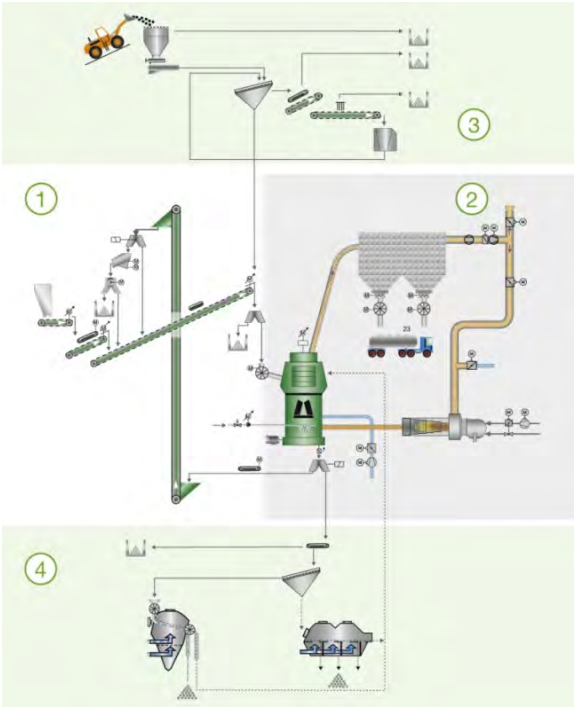


Fig. 10 Flow sheet of a Loesche-system co-grinding plant

All the process variants and partial processes have been tried and proven on an industrial scale.

Sections (3) and (4) can be equipped with dry density separation systems as shown here. Depending on the raw material to be treated additional dry sorting can be incorporated such as low, medium and high intensity magnetic sorting system, or with eddy current separators (e.g. municipal waste incineration ashes) as well as sensor sorting systems. By that efficient metal (steel and others) recovery as well as selective recovery of the concrete components can be realized in combination with a final fine ground filler product.

REFERENCES

[1] Horn, Andreas, et al.: Trockene Aufbereitung von Stein- und Braunkohlen mit der allair-Luftsetzmaschine; Surface Mining-Braunkohle & Other Minerals, 55 (2003) No.2 (April/June), S. 185-189

[2] Jungmann, Andreas et al.: Dry Processing and High Quality Application for Steel Slag; World of Metallurgy – Erzmetall 63, 2010, No. 1, S. 5-10

[3] Jungmann, Andreas, et al.: Bauschuttaufbereitung mit alljig-Setzmaschinen in Europa und USA; Aufbereitungstechnik, 38, 1997, Heft 10, S. 543-549

[4] Jungmann, Andreas, et al.: Gravity separation of rubble – a contribution to the closed cycle of raw material usage; Proceedings of the XX. IMPC – Aachen, September 1997, Vol. 5.

Dressler, A., Stangl, T. M., Urbonas, L., Heinz, D.

Belit-Calciumsulfoaluminatzement aus flugaschehaltigem Rohmehl - Einfluss von Alkalien auf den Hydratationsverlauf und den Phasenbestand

1. Einleitung

In Zeiten der Diskussion über CO_2-Bilanzen, -Zertifikate und -Einsparungen, stellt Portlandzement einen Baustoff dar, der große Mengen an Rohstoffen benötigt und bei seiner Herstellung hohe Mengen an CO_2 emittiert. Momentan werden jedes Jahr weltweit etwa 2,8 Mrd. Tonnen Zement hergestellt. Schon jetzt trägt die Herstellung von Portlandzementklinker zu etwa 5% der globalen, anthropogenen CO_2-Emission bei. Bis zum Jahr 2050 wird ein Anstieg der Produktion auf bis zu 4 Mrd. Tonnen prognostiziert [1, 2].
Eine gute Alternative zum Portlandzement für spezielle Anwendungen, wie z. B. Fließestrich oder Selbstverlaufsmassen, stellen die belit-basierten Zemente dar. Vor allem die sogenannten Belit-Calciumsulfoaluminatzemente (BCSA-Zemente) weisen neben einer niedrigeren CO_2-Emission in der Produktion hohe Frühfestigkeiten auf, die diese Anwendungsbereiche möglich machen. BCSA-Zemente bestehen hauptsächlich aus den Klinkerphasen Belit (40 – 50 M.-%) und Ye'elimit (20 – 30 M.-%) [3] und können verglichen mit einem herkömmlichen Portlandzement bei niedrigeren Brenntemperaturen sowie geringeren Kalksteingehalten hergestellt werden.
Gewöhnlich wurden BCSA-Zemente aus Kalkstein, Gips und Bauxit produziert. Dabei belasten der Abbau von Bauxit, seine Weiterverarbeitung und der Transport die Umwelt enorm. Die positiven ökologischen und ökonomischen Aspekte eines BCSA-Zements werden durch den Einsatz von Bauxit deutlich geschmälert. In den vergangenen Jahren wurden daher auch industrielle Nebenprodukte für die Herstellung in Betracht gezogen [4, 5], z.B. ein Austausch von Bauxit gegen Flugasche als Aluminiumquelle [6, 7]. Dennoch können sich verschiedene Zusammensetzungen der Flugaschen, im speziellen der Alkaligehalt, der sich stark voneinander unterscheiden kann [8], auf die Klinkerzusammensetzung und den Hydratationsverlauf der BCSA-Zemente auswirken.
Der beschleunigende Effekt von Alkalien auf die frühe Hydratation von Portlandzement ist allgemein bekannt [9-12]. Steigende K_2O-Gehalte im Klinker führen zu einer beschleunigten Bildung von Ettringit und Monosulfat [13]. Bei sehr hohen K_2O-Gehalten bildet sich darüber hinaus Syngenit [10, 11]. Trotz allem wird die nachfolgende Hydratation verlangsamt [9, 11].
In diesem Beitrag dient die Phasenzusammensetzung eines im Labor hergestellten BCSA-Zementes mit flugschehaltigem Rohmehl als Basis. Um den Einfluss verschiedener Alkaligehalte auf die Hydratation zu untersuchen, wurden entsprechende Klinker aus Reinstoffen gebrannt und verschiedene Alkaligehalte eingestellt.

2. Untersuchungen

2.1. Ausgangsstoffe

Als Sekundärrohstoff für den Referenz-BCSA-Klinker wurde eine Steinkohlenflugasche mit einem hohen Alkaliäquivalent ($Na_2O_{eq}=Na_2O+0{,}658\cdot K_2O$) von 3,75 M.-% eingesetzt. Des Weiteren wurde Kalksteinmehl und Anhydrit verwendet (Tab. 1).

Tab. 1: Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, in M.-%

	GV*	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O
Flugasche	3,80	50,30	28,00	4,69	2,57	1,87	1,23	0,22	4,04	1,09
Kalksteinmehl	42,48	2,13	0,59	0,32	52,67	0,83	0,02	0,10	0,12	0,02
Anhydrit	0,34	0,62	0,16	0,21	39,30	0,06	0,01	58,25	0,04	0,01

* GV: Glühverlust

Die Zusammensetzung des Rohmehls wurde über die theoretische Entstehung von Belit (C_2S), Ye'elimit ($C_4A_3\overline{S}$) und Brownmillerit (C_4AF) beim Klinkerbrand berechnet. Die stöchiometrisch benötigte Anhydridmenge wurde um 60 % erhöht, um die thermische Zersetzung bei Temperaturen ≥ 700°C auszugleichen. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren besteht das verwendete Referenzrohmehl aus 29 M.-% Flugasche, 63 M.-% Kalksteinmehl und 8 M.-% Anhydrit. Der Gesamtalkaligehalt (Na_2O+K_2O) des Rohmehls beträgt 2,24 M.-% (Na_2O_{eq}=1,63 M.-%). Die berechnete Rohmehlzusammensetzung des Referenzrohmehls (R_2,24) ist in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Zusammensetzung der verwendeten Rohmehle, in M.-%

	0,00% Alkalien		1,12% Alkalien		2,24% Alkalien		4,48% Alkalien	
	0,00		1,12		2,24 ≙ R_2,24*		4,48	
	M.-%	%	M.-%	%	M.-%	%	M.-%	%
SiO_2	23,14		22,88		22,62		22,11	
Al_2O_3	12,32		12,19		12,05		11,77	
Fe_2O_3	2,29		2,26		2,23		2,18	
CaO	53,19	100,00	52,60	98,88	52,00	97,76	50,81	95,52
MgO	1,54		1,52		1,51		1,47	
TiO_2	0,54		0,53		0,52		0,51	
SO_3	6,98		6,90		6,82		6,67	
K_2O	0,00	0,00	0,89	1,12	1,77	2,24	3,54	4,48
Na_2O	0,00		0,23		0,47		0,93	

* Referenzrohmehl aus Steinkohlenflugasche, Kalksteinmehl und Anhydrit

Um den Einfluss verschiedener Alkaligehalte zu bewerten, wurden vier weitere Rohmehle, bestehend aus den Reinstoffen SiO_2, $Al(OH)_3$, Fe_2O_3, $CaCO_3$, $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, TiO_2, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, K_2CO_3 und Na_2CO_3, vorbereitet (Tab. 2). Das Rohmehl (2,24) entspricht der Referenzmischung mit Flugasche (R_2,24). Ausgehend von dieser Zusammensetzung wurde der Alkaligehalt der weiteren Rohmehle halbiert (1,12) und verdoppelt (4,48). Eine vierte Mischung wurde ohne die Zugabe von Alkalien hergestellt (0,00).

2.2. Versuchsdurchführung

Um eine homogene Verteilung aller Bestandteile und eine ähnliche Feinheit sicherzustellen, wurden die Rohmehle zehn Sekunden in einer Scheibenschwingmühle gemahlen und anschließend fünf Stunden in einem Taumelmischer (Turbula®) vermischt. Danach wurden Presslinge hergestellt und auf einem Magnesiumspinell-Stein in den Brennofen eingebracht. Die Aufheizrate betrug 10 K/min. Nach dem Erreichen von 1250 °C, wurde diese Temperatur eine Stunde gehalten. Sofort danach wurden die Presslinge dem Ofen entnommen und zerkleinert, um eine schnelle Abkühlung zu gewährleisten.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Klinker auf eine spezifische Oberfläche nach Blaine von 3500 – 4000 cm^2/g gemahlen. Ausgehend von der stöcheometrischen Berechnung wurde die für den vollständigen Umsatz von Ye'elimit zu Ettringit nötige Sulfatmenge über Insitu-XRD-Messungen am Zementleim R_2,24 (w/z=0,5) bestimmt und einheitlich 5,39 M.-% Gips zu allen Klinkerproben hinzugegeben. Anschließend wurden Zementleime (w/z=0,5) hergestellt und bei 20 °C in dichtverschlossenen Glasbehältern gelagert. Nach 15 und 30 min, 1 und 3 h sowie nach 1, 7, 28 und 91 d wurde die Hydratation unterbrochen. Die Zementsteine wurden für fünf Minuten in einer Kugelmühle in Isopropanol gemahlen und anschließend bei 40 °C getrocknet.

2.3. Untersuchungsmethoden

Zur Bestimmung des quanitiativen Phasenbestandes mittels Rietveld-Analyse (Topas, Bruker) wurde den gemahlenen Proben 10 M.-% ZnO als interner Standard beigemischt. Die Röntgenbeugungsanalyse wurde mit einem Diffraktometer XRD 3003TT (GE Inspection Technologies Ahrensberg GmbH & Co. KG) durchgeführt. Für die Messung wurde eine Cu-Langfeinfokusröhre bei 40 kv und 40 mA verwendet. Die Messung wurde in einem Messbereich von 2 bis 70 °2Theta, einer Schrittweite von 0,02 ° und einer Zählzeit von 6 sek/Schritt durchgeführt.
Ergänzend wurden simultane thermische Analysen (STA-Messungen, kombinierte Methode aus TG- und DSC-Messungen) mit einer STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) durchgeführt. Die hydratisierten Proben wurden in Korundtiegel abgewogen und mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis auf 1000 °C erhitzt.
Der Hydratationsverlauf wurde mit einem Wärmeflusskalorimeter TAM AIR III verfolgt. Für die Messung wurden 3 g BCSA-Zement in Admix-Ampullen (20 ml) eingewogen und in das Kalorimeter eingebracht. Nach dem Erreichen einer konstante Temperatur von 20 °C, wurde mittels einer Injektionseinheit 1,5 g destilliertes Wasser (w/z=0,5) zugegeben und in der Ampulle gemischt. Es wurden dreifach Bestimmungen durchgeführt und die Wärmefreisetzung 40 h lang aufgezeichnet.

3. Ergebnisse und Diskussion
3.1. Klinkerzusammensetzung

In einem ersten Schritt wurde der nach dem Brand verbliebene Alkaligehalt der Klinker mittels ICP-OES analysiert (Klinker 0,00: K_2O+Na_2O = 0,08 M.-%; Klinker 1,12: K_2O+Na_2O = 1,16 M.-%; Klinker R_2,24: K_2O+Na_2O = 1,82 M.-%; Klinker 2,24: K_2O+Na_2O = 2,16 M.-%; Klinker 4,48: K_2O+Na_2O = 4,01 M.-%). In der folgenden Diskussion werden die Klinker gemäß ihres verbleibenden Alkaligehaltes nach dem Brand sortiert.
Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Klinker wurde quantitativ mittels XRD analysiert (Tab. 3). Beim Vergleich der Klinker aus Reinstoffen wird eine klare Korrelation zwischen Alkaligehalt und Phasenzusammensetzung ersichtlich (Tab. 3, Abb. 1, links). Auch der Referenzklinker aus flugaschehaltigem Rohmehl fügt sich gut in diesen allgemeinen Trend ein.
Grundsätzlich sinkt der Anteil an Ye'elimit ($C_4A_3\overline{S}$) im Klinker mit steigendem Alkaligehalt des Rohmehls. Demgegenüber steigt der C_2S-Gehalt bis zu einem Alkaligehalt von 2,24 an. Im Klinker 4,48 sinkt der C_2S-Gehalt wieder ab. Nach Wonnemann [13] sollte bei hohen Alkaligehalten vor allem die α´-Modifikation des C_2S stabilisiert werden. α´-C_2S konnte in diesen Untersuchungen nicht detektiert werden, allerdings wurde neben β-C_2S auch γ-C_2S identifiziert. Dieses Ergebnis weicht von den bisherigen

Erfahrungen ab und muss vermutlich auf eine zu langsame Abkühlung nach dem Klinkerbrand zurückgeführt werden [10, 13]. γ-C_2S hydratisiert nur sehr langsam und verlangsamt dadurch auch die Entwicklung der Spätfestigkeit [10]. Darüber hinaus bildet sich in Klinker 4,48 eine weitere silikatische Phase $Na(Mg_{0,5}Si_{0,5})(Si_2O_6)$, die ebenfalls zu einem verringerten C_2S-Gehalt beitragen kann, da diese Phase mengenmäßig etwa 8 % Silizium bindet.

Tab. 3: Mineralogische Zusammensetzung der Klinker, in M.-%

	0,00	1,12	R_2,24[1]	2,24	4,48
β-C_2S	51,2	59,5	63,4	67,4	50,0
γ-C_2S	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13,5
$C_4A_3\overline{S}$	23,5	23,3	19,1	20,6	18,2
C_4AF	1,4	n.n.	n.n.	n.n.	4,0
C_3A (kubisch)	3,1	2,4	1,8	3,1	2,0
$C_5S_2\overline{S}$	11,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
sonstige Phasen[2]	8,9	12,6	11,3	5,0	3,6
alkalihaltige Phasen[3]	0,0	2,2	4,4	3,9	8,7

n.n.: nicht nachgewiesen
[1] Referenzrohmehl aus Steinkohlenflugasche, Kalksteinmehl und Anhydrit
[2] z.B. Gehlenit (C_2AS), Periklas (MgO), Bredigit ($Ca_{14}Mg_2(SiO_2)_8$), etc.
[3] Aphthitalit ($(Na,K)_2SO_4$), Ca-Langbeinit ($K_2Ca_2(SO_4)_3$), Arcanit (K_2SO_4), $Na(Mg_{0,5}Si_{0,5})(Si_2O_6)$

Erwartungsgemäß steigt der Anteil an alkalihaltigen Phasen im Klinker mit steigendem Alkaligehalt des Rohmehls (Abb. 1, links). Der Klinker 0,00 (ohne Alkalien) enthält Ternesit ($C_5S_2\overline{S}$), eine sulfathaltige Phase. Ternesit (=Sulfatspurrit) bildet sich bei Temperaturen zwischen 900 – 1150 °C, geringen Alkaligehalten und SO_2-haltiger Atmosphäre [14].

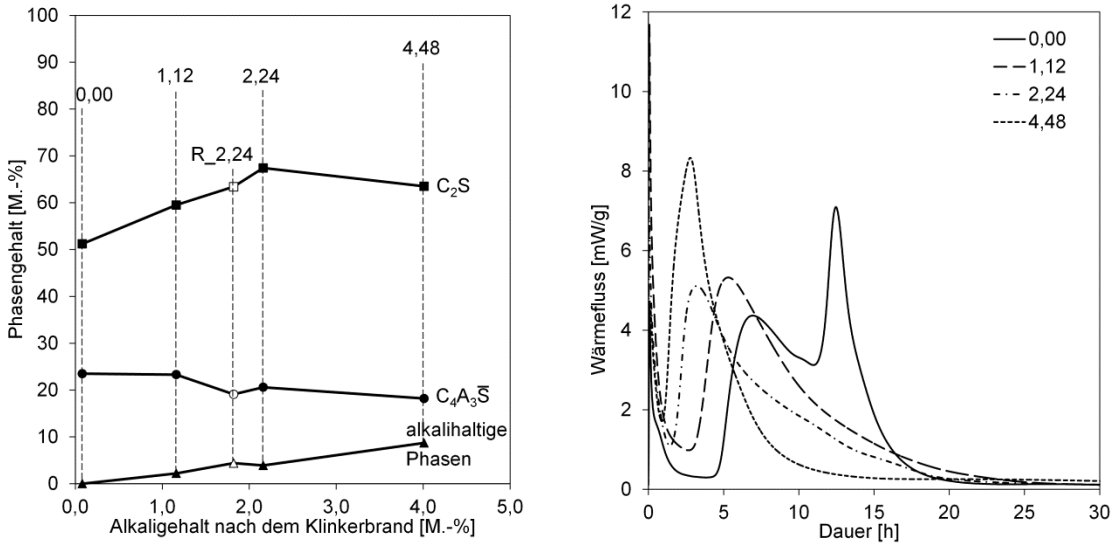


Abb. 1: mineralogische Phasenzusammensetzung der Klinker (links) und Wärmeflussmessungen der BCSA-Zemente (rechts)

Die Gehalte an C_3A und C_4AF zeigen keine eindeutige Abhängigkeit bezogen auf den Alkaligehalt. In einigen Fällen könnte überschüssiges Eisen möglicherweise in eisenhaltigem Ye'elimit oder anderer Klinkerphasen gebunden sein.

3.2. Hydratation
3.2.1 Hydratationsverlauf

Nach der Gipszugabe wurde der Hydratationsverlauf der BCSA-Zemente mittels Wärmeflusskalorimeter über mehr als 30 h verfolgt (Abb. 1, rechts). Mit steigendem Alkaligehalt im Zement verkürzt sich die dormante Phase und der Hauptpeak tritt zu früheren Zeiten auf (4,48 nach ~2,5 h; 2,24 nach ~3 h; 1,12 nach ~5 h; 0,00 nach ~7 h). Abweichend von den anderen Zementen weist der BCSA-Zement ohne Alkalien einen zweiten Peak nach etwa 12 h auf. Nach Winnefeld et al. [15] kann dies auf die Bildung von Monosulfat zurückgeführt werden.
Anhand der freigesetzten Hydratationswärmemenge nach 30 h (ohne Abbildung) wird deutlich, dass diese eine gewisse Abhängigkeit vom Alkaligehalt des jeweiligen BCSA-Zementes zeigt (0,00 = 170 J/g; 1,12 = 177 J/g; 2,24 = 154 J/g; 4,48 = 149 J/g). Neben einer verlangsamten frühen Hydratation der Zemente 1,12 und 0,00, ist jedoch nach 30 h die freigesetzte Gesamtwärmemenge dieser Zemente höher verglichen mit den Zementen mit höheren Alkaligehalten, die eine schnellere Anfangsreaktion zeigen.

3.2.1 Hydratationsprodukte

Die Bildung der Hydratationsprodukte und die fortlaufende Veränderung der Phasenzusammensetzung während der Hydratation wurden mittels XRD und STA verfolgt. Chemisch gebundenes Wasser wurde über den Masseverlust bis 550 °C berechnet und in der Berechnung der Phasenzusammensetzung berücksichtigt (Abb. 2, Abb. 3).

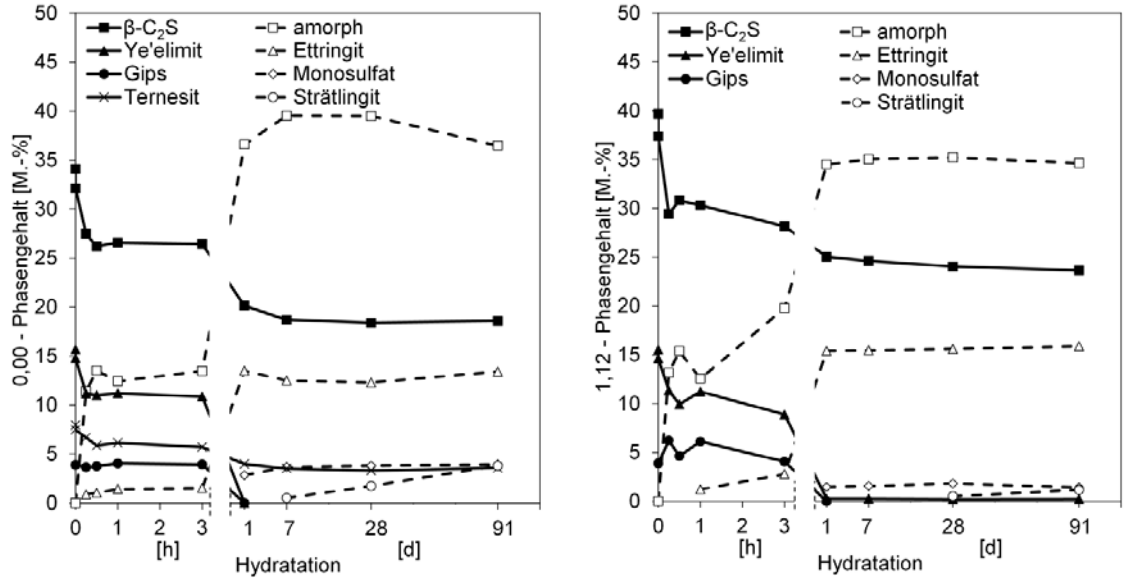


Abb. 2: Phasenzusammensetzung während der Hydratation: BCSA-Zement 0,00 (links) und BCSA-Zement 1,12 (rechts)

Während der Hydratation des BCSA-Zementes 0,00 bilden sich Ettringit, Monosulfat, Strätlingit, $Al(OH)_3$ und C-S-H-Phasen. Nach Wasserzugabe ist ein Rückgang des Ye'elimit- und Gipsgehaltes zu verzeichnen und es bildet sich Ettringit (Abb. 2, links). Die Reaktion schreitet während der ersten 3 - 5 h sehr langsam fort (dormante Phase, vgl. Abb. 1, rechts). Nach spätestens 1 d ist diese Reaktion abgeschlossen, da Ye'elimit und Gips vollständig umgesetzt sind. In diesem Zeitraum beginnt auch die Bildung von Monosulfat, dessen Gehalt bis 91 d hin weiter leicht ansteigt.

Wie bereits von anderen Autoren berichtet wird [16, 17], zeigt der Ternesit, der in der Probe 0,00 (ohne Alkalien) gebildet wurde, unter den vorliegenden Bedingungen nur eine sehr geringe Reaktivität. Die STA-Ergebnisse weisen nach, dass sich nach 1 d Hydratation $Al(OH)_3$ und C-S-H-Phasen gebildet haben. Nach 3 h sind etwa 18 % des β-C_2S hydratisiert. Während der folgenden 7 d steigt der Gehalt an C-S-H-Phasen weiter an, stagniert aber nach 28 d (vgl. Abb. 2, links: β-C_2S).
Bei der Hydratation des BCSA-Zements 1,12 bilden sich während der ersten 3 h dieselben Phasen, wie bei der Probe 0,00. Auch der Hydratationsfortschritt ist ähnlich (Abb. 2, rechts). Abweichend haben nach 3 h bereits etwa 25 % des β-C_2S reagiert. Eine beginnende Ettringitbildung war mittels XRD erst nach 1 h zu verzeichnen. STA-Messungen wiesen aber bereits nach 15 min eine Masseänderung bei 25 – 150 °C nach, die auf die Bildung von mikrokristallinem Ettringit hinweisen. Mittels STA-Messungen konnte nach 1 d auch die Bildung von C-S-H-Phasen detektiert werden.

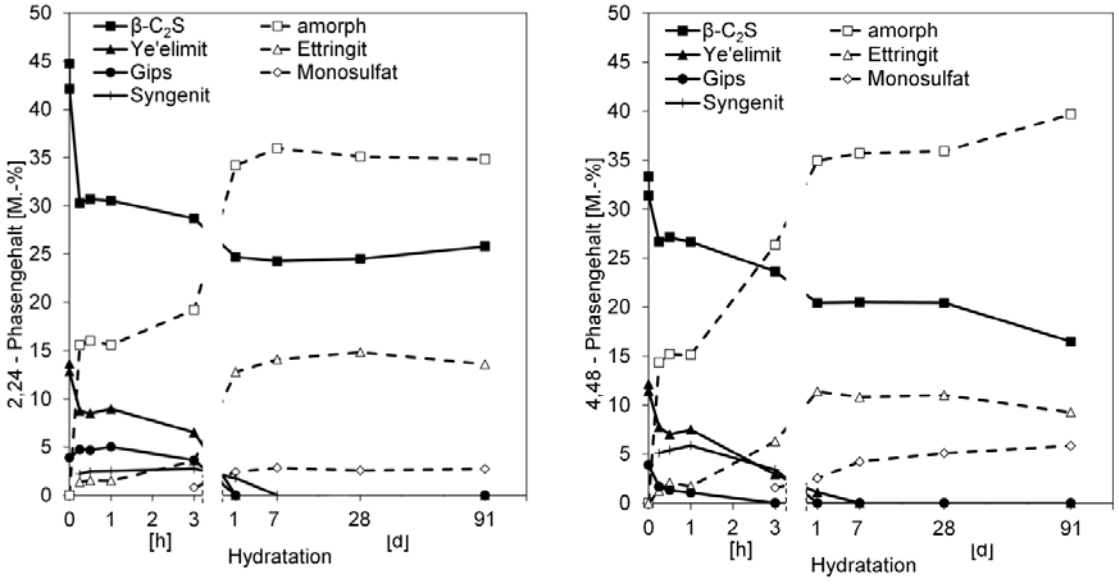


Abb. 3: Phasenzusammensetzung während der Hydratation: BCSA-Zement 2,24 (links) und BCSA-Zement 4,48 (rechts)

Wie erwartet tritt in den BCSA-Zementen mit höheren Alkaligehalten (Abb. 3) in den ersten Stunden der Hydratation noch Syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) auf. Syngenit beteiligt sich im Weiteren an der Ettringit- und Monosulfatbildung. Darüber hinaus wird durch den hohen Alkaligehalt der Umsatz von Ye'elimit und Gips begünstigt, was sich wiederum auf eine beschleunige Bildung von Ettringit und Monosulfat auswirkt. Monosulfat bildet sich in Gegenwart von Syngenit bereits nach 3 h.
Daneben entstehen auch $Al(OH)_3$ and C-S-H-Phasen. Abweichend von den Proben 0,00 und 1,12 kann schon nach 3 h die Bildung von C-S-H-Phasen mittels STA detektiert werden. Dies lässt sich möglicherweise auf eine beschleunigte Hydratationsrate des β-C_2S zurückführen. Nach 3 h Hydratation haben bereits etwa 32 % des β-C_2S reagiert.
Abschließend wurden die Hydratationsgrade von Ye'elimit und β-C_2S anhand der XRD-Daten berechnet (Abb. 4). Steigende Alkalitgehalte in den BCSA-Zementen erhöhen das Vorhandensein von Syngenit im Klinker und beschleunigen die Bildungsrate von Ettringit und Monosulfat (ohne Abb.) Dadurch werden die Frühfestigkeiten solcher Zemente auch ansteigen [13]. Die Erstarrungszeit verkürzt sich, was eine schlechtere Verarbeitbarkeit nach sich zieht. Darüber hinaus beschleunigt ein steigender Alkali-

gehalt im BCSA-Zement die Hydratation von Ye'elimit (Abb. 4, links) und β-C_2S (Abb. 4, rechts) in den ersten 3 h. Der Ye'elimitverbrauch wird von 26 % (ohne Alkalien) auf 75 % (hoher Alkaligehalt) gesteigert. Ähnlich verhält sich das β-C_2S mit 18 % (ohne Alkalien) auf 32 % (hoher Alkaligehalt) an Umsatz. Die vorliegenden Erkenntnisse bezogen auf den Einfluss von Alkalien im Klinker sind ähnlich zu den Ergebnissen bei der Hydratation von Portlandzement [9-12]. Die frühe Hydratation wird mit zunehmendem Alkaligehalt beschleunigt, die späte Hydratation dagegen verlangsamt.
Zwischen 28 und 91 d beginnt beim BCSA-Zement 4,48 ein weiterer Anstieg der β-C_2S-Hydratation.

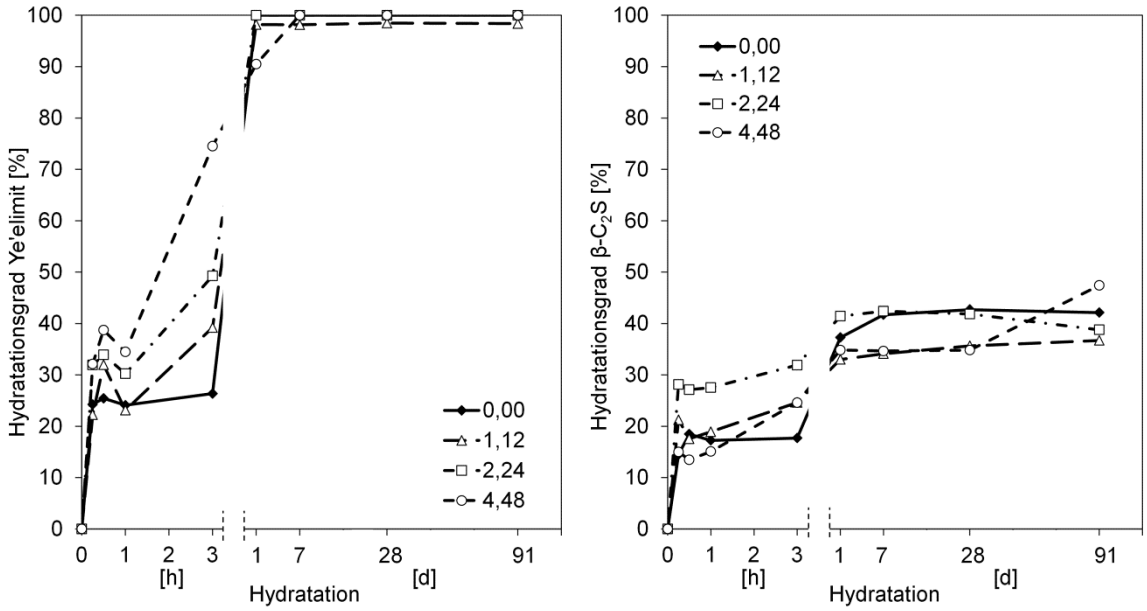


Abb. 4: Hydratationsgrad: Ye'elimit (links) und β-C_2S (rechts)

4. Zusammenfassung

Dieser Beitrag untersucht den Einfluss verschiedener Alkaligehalte auf Klinkerzusammensetzung, Hydratationsprozess und Hydratphasenbildung von im Labor hergestellten BCSA-Zementen. Die Rohmehlzusammensetzung der Klinker basierte auf einem Referenzklinker, der Flugasche als Aluminiumquelle enthielt.
Mit steigendem Alkaligehalt entsteht im Klinker weniger Ye'elimit und mehr β-C_2S (bis ca. 2,24 M.-%). Daher muss beim Einsatz verschiedener Flugaschen für die Herstellung von BCSA-Zementen der jeweilige Alkaligehalt berücksichtigt werden, um Klinkerphasenzusammensetzung und Hydratationsverhalten vergleichen zu können.
Mit steigendem Alkaligehalt wurde erwartet, dass α´-C_2S entsteht. Anstelle dessen wurde im Klinker mit dem höchsten Alkaligehalt γ-C_2S detektiert, was auf eine zu langsame Abkühlung zurückzuführen war. Dennoch bestätigen die Ergebnisse den beschleunigenden Effekt hoher Alkaligehalte auf die frühe Hydratation des Ye'elimits und des β-C_2S. Die späte Hydratation wird aber verzögert. Daraus kann gefolgert werden, dass auch die Frühfestigkeit der BCSA-Zemente mit steigendem Alkaligehalt steigen wird, die Spätfestigkeit sich aber verringert.

Danksagung
Die Autoren bedanken sich bei L. Irbe, M.Sc. für die XRD-Auswertung.

Literatur

[1] International Energy Agency (IEA) & World Business Council for Sustainable Development (WBCSD): *Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050*, 2009
[2] M. Schneider: *Nachhaltige Zementproduktion in Gegenwart und Zukunft*, 18. Internationale Baustofftagung - Ibausil, Weimar, 2012, Band 1, S. 58 - 66
[3] G. Álvarez-Pinazo, et al.: *Rietveld quantitative phase analysis of yeelimite-containing cements*, Cem. Concr. Res., 42 (2012) S. 960 – 971
[4] J. Beretka, et al.: *The influence of C_4A_3S content and WS ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements*, Cem. Concr. Res., 26 (1996) S. 1673–1681
[5] F.P. Glasser, L. Zhang: *High-performance cement matrices based on calcium sulphoaluminate-belite compositions*, Cem. Concr. Res., 31 (2001) S. 1881–1886
[6] F. Bullerjahn, et al.: *Effect of raw mix design and clinkering procedure on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulfoaluminate ferrite clinker*, 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, Berlin, 2013, S. 139-142
[7] W. Dienemann, et al.: *Belit-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT) – a new low-carbon clinker technology*, Cem. Int., 11 (2013) S. 100 – 109
[8] K. Wesche: *Fly ash in concrete – Properties and Performance*, RILEM report 7, London, UK, 1991
[9] I. Jawed, J. Skalny: *Alkalis in cement: A review: II. Effects of alkalis on hydration and performance of Portland cement*, Cem. Concr. Res., 8 (1978) S. 37-51
[10] F.W. Locher: *Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2000
[11] W. Richartz: *Einfluß des K_2O-Gehalts und des Sulfatisierungsgrads auf Erstarren und Erhärten des Zements*, ZKG, 12 (1986) S. 678 – 687
[12] H.F.W. Taylor: *Cement chemistry*, Thomas Telford Service Ltd, London, 1997
[13] R. Wonnemann: *Untersuchungen über die Rolle der Sulfate und der Alkalien bei der Portlandzementhydratation*, TU Clausthal, 1982
[14] H.-M. Sylla: *Untersuchungen zur Bildung von Ansatzringen in Zementdrehöfen*, ZKG, 10 (1977) S. 499 - 508
[15] F. Winnefeld, S. Barlag: *Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite*, J. Therm. Anal. Calorim., (2010) S. 949-957
[16] R.B. Jewell, et al.: *The fabrication of value added cement products from circulating fluidized bed combustion ash*, World of Coal Ash (WOCA), Covington, USA, 2007,
[17] M. Marroccoli, et al.: *Synthesis of calcium sulfoaluminate cements from Al2O3-rich by-products from aluminium manufacture*, 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Ancona, Italien, 2010, S. 1 - 9

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Anne Dressler anne.dressler@tum.de
Technische Universität München
Baumbachstraße 7
81245 München

Bolte, G.

Zemente mit hohem Kalksteingehalt

1. Einleitung

Die europäische Zementnorm EN 197-1 erlaubt den Einsatz von 5 - 35 Gew.-% Kalkstein in Portlandkalksteinzementen (CEM II/A-L, -LL und CEM II/B-L, -LL).
Zudem ist eine Zugabe von bis zu 5 Gew.-% als Nebenbestandteil zu allen anderen Zementen möglich. Der Einsatz dieser geringen Mengen hat sich in der Vergangenheit als vorteilhaft erwiesen.
Es sind nur wenige Studien verfügbar, die die Eigenschaften von Portlandkalksteinzementen in Abhängigkeit von der Kalksteingüte belegen. In einer umfangreichen Untersuchung wurden 32 Kalksteinproben aus 24 unterschiedlichen Lagerstätten analysiert. Einige dieser Kalksteine wurden in einer Labormühle separat gemahlenen und anschließend mit einem werksgemahlenen Portlandzement gemischt um so deren Einfluss auf die typischen Zementeigenschaften zu ermitteln.
Die hier durchgeführten Prüfungen erfolgten an Mischzementen mit 19 Gew.-%, 24 Gew.-% und 34 Gew.-% Kalksteinmehl und zeigen die Bedeutung der Kalksteinqualität und der Feinheit der Kalkstein- und Klinkerpartikel hinsichtlich der Zementeigenschaften und Betondauerhaftigkeit.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Natürlicher Kalkstein ist ein inhomogenes Gemisch unterschiedlicher Mineralien. Die europäische Zementnorm EN 197-1 stellt daher einige Mindestanforderungen an Kalksteine zur Herstellung von Portlandkalksteinzement:

a) $CaCO_3 \geq 75$ Gew.-%
b) Tongehalt, bestimmt nach dem Methylen-Blau Adsorption Verfahren ≤ 1,2 g/100g
c) organischer Kohlenstoff (TOC) ≤ 0,2 Gew.-% für Kalkstein Typ LL und ≤ 0,5 Gew.-% für Kalkstein Typ L.

Im ersten Versuchsabschnitt wurden 32 Kalksteinproben aus 24 unterschiedlichen Lagerstätten analysiert. Dabei wurden gezielt auch Kalksteinproben berücksichtigt, die außerhalb der Anforderungen der EN 197 liegen (siehe Abb. 1).
Neben diesen normativen Anforderungen wurden weitere Parameter analysiert, wie beispielsweise die BET-Oberfläche als Maß für die äußere sowie für die innere Oberfläche des gemahlenen Kalksteins.

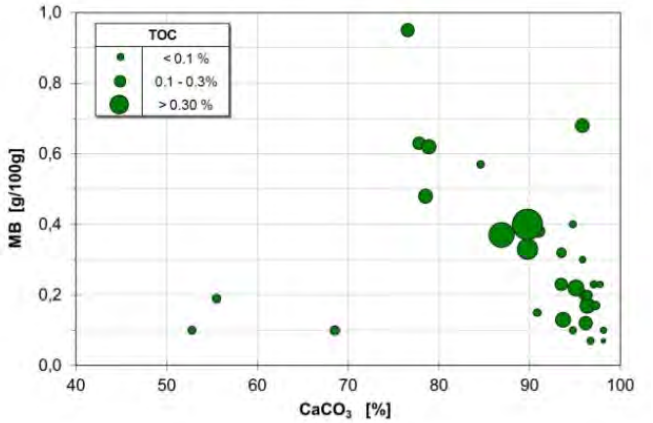


Abb.1: $CaCO_3$-Gehalte, Tongehalt (Methylen-Blau Adsorption) und organischem Kohlenstoff (TOC) der verwendeten Kalksteine

Zur Herstellung der Portlandkalksteinzemente im Labor diente ein Portlandzement der im Werk ohne Zugabe von Nebenbestandteilen erzeugt wurde (OPC-A1). In einer zweiten Prüfserie wurden Portlandzemente einer Produktionsstätte verwendet die sich aber im Wesentlichen in der Mahlfeinheit unterschieden (OPC-B1, OPC-B2 und OPC-B3). Diese drei Portlandzemente wurden mit einem Kalksteinmehl mittlerer Mahlfeinheit (L2) kombiniert. In der dritten Serie wurden zwei Kalksteinmehle unterschiedlicher Feinheit aber gleicher Zusammensetzung (L2, L2-G) mit einem Portlandzement OPC-C1 kombiniert.

Tab.1: Portlandzement

Material	Blaine [cm²/g]	Glv. [%]	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	Fe_2O_3 [%]	CaO [%]	MgO [%]	K_2O [%]	Na_2O [%]	SO_3 [%]
OPC-A1	5840	1,1	19,6	5,8	3,6	61,2	1,8	1,2	0,2	3,6
OPC-B1	3960	3,4	19,0	5,2	3,1	62,1	2,1	1,1	0,1	3,2
OPC-B2	4630	3,0	19,1	5,5	2,9	61,7	2,2	1,0	0,1	3,4
OPC-B3	6480	2,4	19,1	5,4	2,9	62,9	2,8	0,7	0,1	3,4
OPC-C1	5130	1,2	20,0	5,4	3,3	61,8	3,2	1,2	0,2	3,3
PLC-D1	7160	11,2	16,5	4,8	2,4	58,6	2,0	0,6	0,1	3,1

Tab.2: Kalksteine

Material	$CaCO_3$ [%]	MB [g/100g]	TOC [%]	Glv. [%]	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	Fe_2O_3 [%]	CaO [%]	MgO [%]	SO_3 [%]	BET (m²/g)
L2	96,0	0,27	0,02	42,9	1,8	0,4	0,1	53,8	0,3	<0,1	2,6
L4	98,2	0,07	0,01	43,6	0,3	0,1	0,1	55,0	0,3	<0,1	1,1
L5	78,7	0,80	0,09	35,8	14,9	2,5	0,9	44,1	0,5	0,1	8,1
L6	97,5	0,80	0,02	43,6	0,5	0,2	0,2	54,6	0,4	<0,1	2,1
L7	68,7	0,80	0,04	32,2	22,0	2,8	1,2	38,5	1,3	0,2	6,6
L8	93,9	0,24	0,08	42,9	1,2	0,5	1,1	42,6	0,6	0,4	3,6
L9	87,3	0,50	0,08	39,5	5,7	1,9	1,0	48,9	1,0	0,9	5,5
L10	93,5	0,40	0,43	42,7	2,4	0,6	0,2	52,4	0,6	0,3	2,5
L11	67,1	0,13	0,03	24,9	21,1	6,3	2,8	37,6	2,7	1,5	2,7
L12	80,5	0,20	0,07	37,1	9,4	3,7	1,3	45,1	1,1	0,6	6,2
L2-G	97,3	0,15	0,01	43,4	0,7	0,3	0,1	54,5	0,3	<0,1	1,6

2.2. Versuchsablauf

Zur Vorbereitung wurden die Kalksteinproben zunächst bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und anschließend in einer Scheibenschwingmühle auf ca. 5000 cm²/g gefeint und umfangreich analysiert. Abbildung 1 verdeutlicht deren Unterschiede hinsichtlich der Anforderungen der EN 197.
Auf Grundlage dieser Daten wurden 10 Kalksteine ausgewählt und eine weitere Probe zur anschließenden Prüfung in Abmischungen mit einem werksgemahlenen Portlandzement gefeint. Die Partikelgrößenverteilung der Kalksteinmehle sollte dabei möglichst nahe an der Partikelverteilungskurve des verwendeten Portlandzementes (CEM-A1) liegen. Effekte, welche auf einer Veränderung der Partikelgrößenverteilung des Mischzementes beruhen, sollten somit verringert werden.
Die Kalksteine wurden dazu für 20 Minuten in einer Laborkugelmühle gemahlen. Anschließend wurden die Partikel > 90 µm ausgesiebt, die dann nochmals für 15 Minuten gemahlen wurden. Die beiden Teilmengen wurden anschließend wieder homogen vermischt.
Die Kalksteindosierungen wurden entsprechend der Grenzwerte der EN 197 gewählt: 19 Gew.-% bzw. 34 Gew.-%. Einige Kalksteine wurden zusätzlich mit einer Dosierung von 24 Gew.-% geprüft. Die damit einhergehenden, uneinheitlichen Sulfatgehalte der Mischzemente wurden durch die Zugabe eines separat gefeinten Calciumsulfat-Anhydrits ausgeglichen. Alle Mischzemente wurden so auf einen Sulfatgehalt von 3,0% eingestellt.
Das Prüfprogramm umfasste die Bestimmung der Verarbeitbarkeit und der Druckfestigkeitsentwicklung. An einem Teil dieser Mischzemente wurde im Anschluss außerdem die Betondauerhaftigkeit bestimmt.
Kalkstein besitzt im Vergleich zum Portlandzementklinker eine geringere Härte und würde sich bei der gemeinsamen Vermahlung in der Feinfraktion anreichern [1],[2]. Die Gefügeverdichtung durch das Ausfüllen des Lückenvolumens kann bei geringen Kalksteinmehlgehalten noch zu einem geringen Anstieg der Druckfestigkeit führen. Bei hohen Kalksteingehalten überwiegt dagegen die Verdünnung des reaktiven Klinkeranteils und die Druckfestigkeiten nehmen ab. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass Kalkstein eine geringere Dichte (~2,65 g/cm³) im Vergleich zu Klinker (~3,12 g/cm²) besitzt. In Vol.-% betrachtet sind die Kalksteindosierungen daher um rund 15% höher. [3] zeigt exemplarisch den Abfall der Festigkeit mit steigendem Kalksteingehalt. In [4] wird ein Kalksteingehalt von ca. 15 Gew.-% als Grenze bei gemeinsamer Vermahlung beschrieben. Bis zu diesem Gehalt kann der Druckfestigkeitsabfalls durch ein feineres Aufmahlen des Portlandkalksteinzementes ausgeglichen werden. Parallel dazu verschlechtern sich mit der Feinheit die Verarbeitungseigenschaften der Portlandkalksteinzemente. Eine Möglichkeit diese beiden Gebrauchseigenschaften zu entkoppeln wird in der getrennten Vermahlung von Klinker und Kalkstein gesehen. Um die Auswirkung der Feinheit der Klinkerpartikel auf die Leistungsfähigkeit der Zemente zu verdeutlichen, wurde ein Kalksteinmehl mit drei Portlandzementen unterschiedlicher Feinheit, aber weitestgehend gleicher Zusammensetzung, kombiniert. Außerdem wurden zwei Kalksteinmehle unterschiedlicher Feinheit aber gleicher Zusammensetzung mit einem Portlandzement mittlerer Feinheit kombiniert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Einfluss der Kalksteinqualität auf die Gebrauchseigenschaften eines Zementes mit hohem Kalksteingehalt

Als Maß für die Verarbeitungseigenschaft wurde die Fließgrenze eines Mörtels mithilfe eines Viscomat NT bestimmt. Die Fließgrenze des verwendeten Portlandzements betrug 18 Nmm. Die Verringerung der reaktiven Klinkerpartikel führt in diesem Versuchsaufbau nicht grundsätzlich zu einer Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften. Ein Teil der Kalksteine erhöht die Fließgrenze. Dieser Effekt ist mit zunehmender Kalksteindosierung immer ausgeprägter.

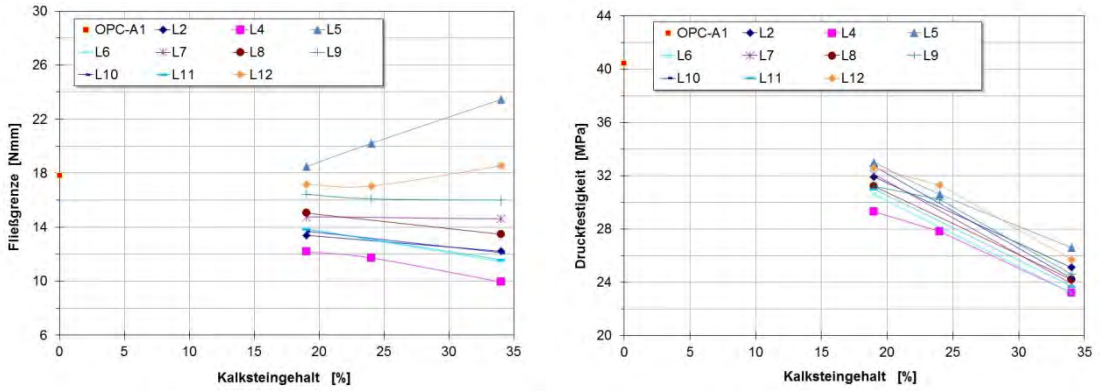


Abb.2: Fließgrenze eines Mörtels im Alter von 8 Minuten und die Druckfestigkeit nach 2 Tagen in Abhängigkeit vom Kalksteingehalt

Eine Gegenüberstellung der Qualitätsparameter nach EN 197 und der Fließgrenze bzw. Druckfestigkeit zeigt keine eindeutigen Abhängigkeiten. Als maßgebende Größe für die Gebrauchseigenschaften zeigt sich in dieser Studie die BET-Oberfläche der Kalksteinmehle (siehe Abb. 3). Bei annähernd gleicher Mahlfeinheit und Kornverteilung hängt die Konsistenz der Mörtel weitestgehend von der BET-Oberfläche des Kalksteinmehls ab. Mit steigender BET-Oberfläche des Kalksteinmehls nimmt die Verarbeitbarkeit des daraus hergestellten Mischzementes ab. Demgegenüber ist ein geringfügiger anstieg der Druckfestigkeit mit steigender BET-Oberfläche zu beobachten.

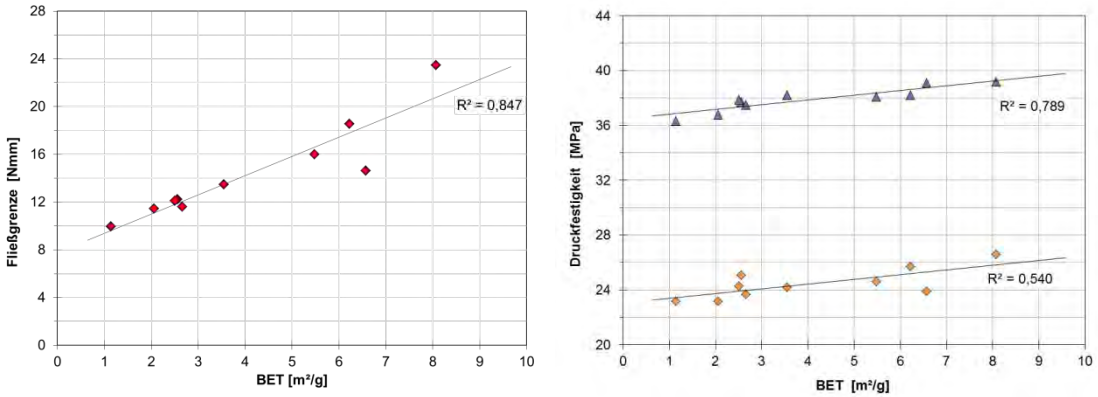


Abb.3: Fließgrenze eines Mörtels im Alter von 8 Minuten und die Druckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen (Mischzement mit 34 Gew.-% Kalksteinmehl) in Abhängigkeit der BET Oberfläche der Kalksteinmehle gleicher Feinheit

Bei identischer Aufbereitung sind die Unterschiede in der BET-Oberfläche durch die Unterschiede im Tongehalt (MB-Wert) erklärbar (siehe Abb. 4). In Kombination mit der

Kristallitgröße der Calcite zeigt sich hingegen einen eindeutiger Zusammenhang. Eine mögliche Ursache für die Ausreißer in Abb.4 könnte in der teilweise uneinheitlichen Kornverteilung der Mahlungen begründet sein und in dem sich daraus ergebenden Unterschied in der spezifischen Oberfläche nach Blaine.

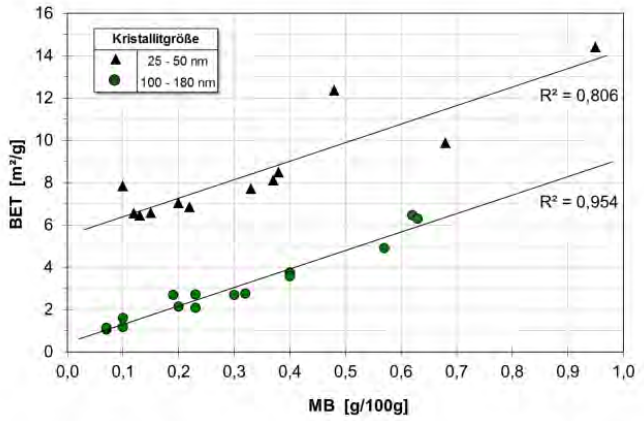


Abb.4: BET Oberfläche der Kalksteinmehle in Abhängigkeit vom Tongehalt (MB-Wert) und Kristallitgröße der Calcite

Für die Beurteilung des Widerstandes gegen Frost-Tau-Wechsel wurde das Verfahren nach CEN TS 12390-9, Teil 5 (Slab test) verwendet. Die Betonzusammensetzung orientiert sich an den Grenzwerten für die Expositionsklasse XF3 nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2. Die Prüfung erfolgt an einer Betonmischung ohne künstliche Luftporen. Der Luftporengehalt der Frischbetone liegt im Bereich zwischen 1,4 Vol.-% und 1,8 Vol.-%. Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der Frostprüfung. Die Portlandkalkstein-zemente mit 19 Gew.-% bzw. 24 Gew.-% Kalksteinmehl erfüllen die Anforderungen hinsichtlich der Frostbeständigkeit. Die Abwitterung mit 24 Gew.-% Kalksteinmehl unterscheidet sich dabei nur geringfügig von den Werten mit 19 Gew.-% Kalkstein-mehl. Die Frostbeständigkeit vermindert sich durch die Anhebung auf 34 Gew.-% Kalksteinmehl überproportional. Die Abwitterungsrate übersteigt mit 2000 - 3000 g/m² den Grenzwert um mehr als das Doppelte. Eine Korrelation der Qualitätsparameter der Kalksteine und der Abwitterung ist hierbei nicht erkennbar.

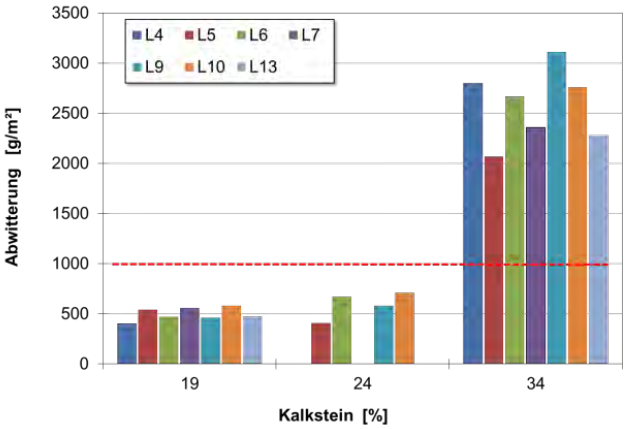


Abb.5: Frost-Tauwechsel-Widerstand nach 56 Wechsel, nach CEN TS 12390-9 Teil 5 (Zementgehalt 320 kg/m³, w/z = 0,50)

Für die Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands wurden die Betone mittels Luftporenbildner auf einen Luftporengehalt von 4,5 ± 0,5 Vol.-% im Frischbeton eingestellt. Die Abwitterungsrate in der Frost-Taumittel-Prüfung an Luftporenbeton bleibt hier weit unterhalb der Grenzwerte. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Porosität und die Transportvorgänge im Beton eine übergeordnete Rolle spielen. Diese Faktoren können betontechnologisch in der Praxis z.B. durch den Eintrag von Luftporen oder aber auch durch die Absenkung des w/z-Wertes beeinflusst werden (vergleiche hierzu 3.4).

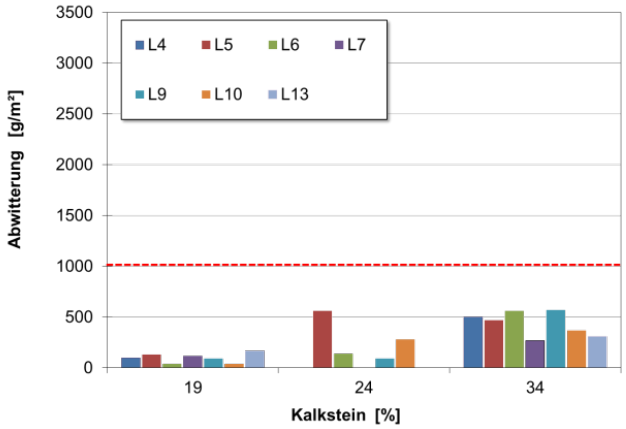


Abb.6: Frost-Taumittel-Widerstand nach 56 Frost-Tau-Wechseln, nach CEN TS 12390-9 Teil 5 (Zementgehalt 320 kg/m³, w/z = 0,50, LP-Gehalt 4,5 Vol.-%)

3.2. Einfluss der Klinkerfeinheit auf die Gebrauchseigenschaften eines Zementes mit hohem Kalksteingehalt

Der Einfluss der Klinkerfeinheit wurde mit Hilfe dreier Portlandzemente gleicher Herkunft aber deutlich unterschiedlicher Mahlfeinheit bestimmt (OPC-B1, OPC-B2, OPC-B3 in Tab. 1,). Diesen Portlandzementen wurde ein Kalksteinmehl in einer Menge von 20 Gew.-% bzw. 30 Gew.-% zugemischt. Der Sulfatgehalt wurde durch die Zugabe von gefeintem Calciumsulfat-Anhydrit auf 3,0% eingestellt.

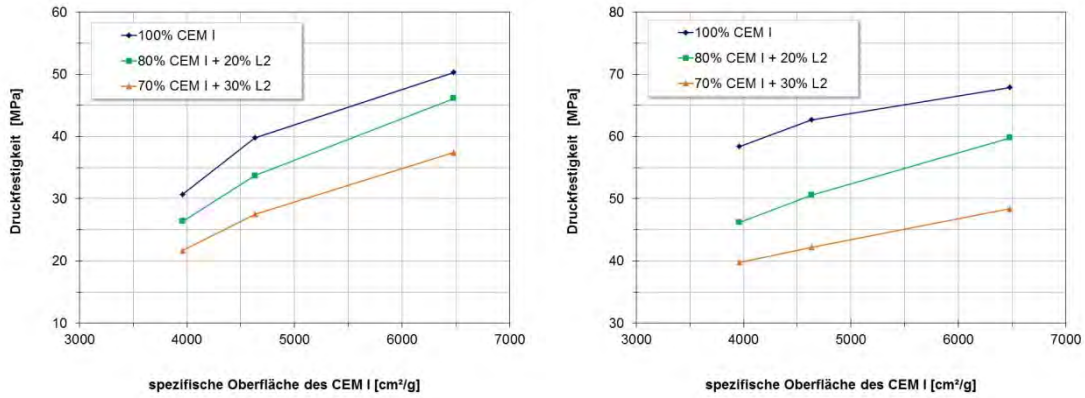


Abb.7: Druckfestigkeit nach EN 196-1 von Mischzementen aus OPC-B1, OPC-B2 und OPC-B3 mit 0 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-% Kalksteinmehl in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche nach Blaine der eingesetzten Portlandzemente; links = 2 Tage, rechts = 28 Tage

Durch die Steigerung der Mahlfeinheit des Klinkers wird das Festigkeitsniveau der Portlandzemente wie erwartet angehoben. Diese Veränderung macht sich bei den

Mischzementen gleichermaßen bemerkbar (siehe Abb. 7). Um in dieser Prüfung eine Mörteldruckfestigkeit nach 2 Tagen von z.B. 26 MPa zu erreichen, ist bei einem Portlandzement eine Feinheit unter 4000 cm²/g ausreichend. In einem Portlandkalksteinzement mit 20 Gew.-% Kalkstein ist eine Klinkerfeinheit von ~ 4000 cm²/g erforderlich. Bei bis zu 30 Gew.-% Kalkstein steigt die benötigte Klinkerfeinheit bis auf ~ 4600 cm²/g an. Mit fortschreitender Hydratationsdauer gehen die Anforderungen an die Klinkerfeinheit bei den unterschiedlichen Kalksteingehalten weiter auseinander. Um nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von z.B. 50 MPa zu erreichen, genügt bei einem Portlandzement wie nach 2 Tagen auch eine Feinheit von unter 4000 cm²/g. In einem Portlandkalksteinzement mit 20 Gew.-% Kalkstein ist bereits eine Klinkerfeinheit von ~ 4600 cm²/g erforderlich. Bei bis zu 30 Gew.-% Kalkstein steigt die benötigte Klinkerfeinheit auf > 6500 cm²/g an.

3.3. Einfluss der Kalksteinmehlfeinheit auf die Gebrauchseigenschaften eines Zementes mit hohem Kalksteingehalt

Der Einfluss der Feinheit des Kalksteinmehls sollte hier exemplarisch anhand zweier Kalksteinmehle aufgezeigt werden die sich nur in ihrer Feinheit unterscheiden. Der Lageparameter der RRSB Verteilung des feinen Kalksteinmehls (L2) liegt bei 15,2 µm, die Spezifische Oberfläche nach Blaine beträgt 5100 cm²/g. Das grobe Kalksteinmehl (L2-G) besitzt einen Lageparameter von 135,6 µm. Die Messmethode nach Blaine führt verfahrensbedingt bei dieser groben Feinheit zu keinen reproduzierbaren Messwerten. Betrachtet man die BET Oberfläche der beiden Kalksteinmehle im Verhältnis zu der Bandbreite der BET-Werte in Tab. 2, so ist der Unterschied mit 2,6 m²/g zu 1,6 m²/g vergleichsweise gering (vergl. auch Abb.3). Dies deutet auf einen vergleichsweise geringen Einfluss der Mahlfeinheit auf die BET Oberfläche der Kalksteinmehle hin.
Als Basiszement wurde ein fein gemahlener Portlandzement verwendet. Der Lageparameter der RRSB Verteilung des Portlandzementes liegt bei 12,3 µm, die Spezifische Oberfläche nach Blaine beträgt 5840 cm²/g.

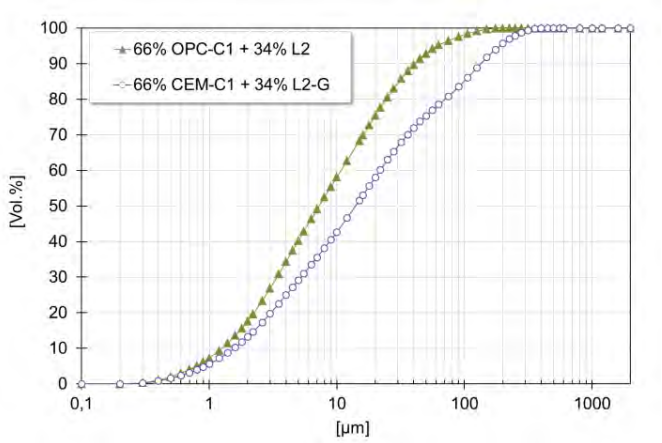


Abb.8: Partikelgrößenverteilung der Mischzemente mit 34 Gew.-% Kalksteinmehl

Die Variation in der Feinheit des Kalksteinmehls wirkt sich sehr unterschiedlich auf die Gebrauchseigenschaften der damit hergestellten Zemente aus. Die Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung durch Verwendung des groben Kalksteinmehls verbessert die Verarbeitbarkeit deutlich. Die wesentliche Begründung hierfür liegt in der Verbreiterung der Kornverteilung. Dieser Zusammenhang zwischen der Partikelgrößenverteilung und dem Wasseranspruch ist z.B. in [5] beschrieben. Die Auswirkung der Kalksteinmehl-

feinheit auf die Mörteldruckfestigkeit ist im Vergleich zur Klinkermehlfeinheit als gering einzustufen.

Tab.3: Feinheit, Wasseranspruch, Erstarren und Druckfestigkeit der Portlandkalksteinzemente

Material	Lageparameter [µm]	Steigungsmaß [-]	Blaine [cm²/g]	WA [%]	EB [min]	EE [min]	Mörteldruckfestigkeit [MPa]			
							1d	2d	7d	28d
66% OPC-C1 + 34% L2	13,0	0,77	5110	30,0	120	150	13,6	23,7	35,4	44,8
66% OPC-C1 + 34% L2-G	26,1	0,68	3820	26,5	140	170	12,9	21,4	32,4	43,0

3.4. Einfluss des w/z Wertes auf den Widerstand eines Zementes mit hohem Kalksteingehalt gegen Frost-Tauwechsel

Der Widerstand eines Betons gegen Frost-Tauwechsel wurde in dieser Studie nur unwesentlich durch die Unterschiede in der Kalksteinzusammensetzung beeinflusst.
Es ist bekannt dass mit zunehmendem Kalksteingehalt auch die Porosität ansteigt [6]. Der Widerstand gegen Frost-Tauwechsel wird sehr stark durch diese Porosität sowie die Festigkeit beeinflusst. Zum Abschluss wurde daher ein durch gemeinsame Vermahlung erzeugter Portlandkalksteinzement (PLC-D1) mit einem Kalksteingehalt von 28 Gew.-% vergleichend mit einem w/z-Wert von 0,50 und 0,40 geprüft. Der Konsistenzunterschied durch den verringerten w/z-Wert wurde dabei durch die Zugabe eines PCE ausgeglichen. Die Prüfung erfolgt an einer Betonmischung ohne künstliche Luftporen. Der LP-Gehalt der Frischbetone betrug 2,1 Vol.-% in der Betonmischung mit einem w/z-Wert von 0,50. Demgegenüber enthielt die Betonmischung bei einem w/z-Wert von 0,40 nur 1,2 Vol.-% Luftporen.
Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse der Frostprüfung. Die Abwitterung ist bei beiden Betonen nach 28 Frost-Tauwechseln sehr gering (24 - 26 g/m²). Nach 56 Frost-Tauwechseln zeigen sich hingegen deutliche Unterschiede. Die Abwitterung des Betons mit einem w/z-Wert von 0,50 steigt sehr stark an (504 g/m²). Bei einem verringerten w/z-Wert verändert sich dieser Wert in dem Prüfzeitraum hingegen nur marginal (55 g/m²).
Im Anschluss an die 28-tägige Vorlagerung der Probekörper für die Frost-Tauwechselprüfung wurden Bohrkerne zur Bestimmung der Porosität nach SIA 262/1-Anhang A entnommen. Wie zu erwarten, ist die Porosität durch die Absenkung des w/z-Wertes signifikant von 12,2 Vol.-% auf 9,8 Vol.-% verringert. Dieser Unterschied zeigt sich auch in der Wasseraufnahme nach SIA 262/1 Anhang A. Bei einem w/z-Wert von 0,50 beträgt diese 1960 g/m², demgegenüber stehen 1130 g/m² bei einem w/z-Wert von 0,40.

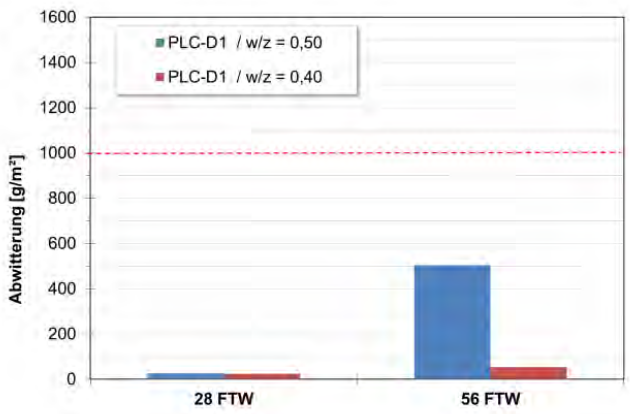


Abb.9: Frost-Tauwechsel-Widerstand nach 28 bzw. 56 Wechseln (FTW) nach CEN TS 12390-9, Teil 5 (Zementgehalt 320 kg/m³)

4. Zusammenfassung

Die Kalksteine mit ihren unterschiedlichen chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen beeinflussen die Verarbeitbarkeit und Druckfestigkeit der Mörtel und Betone gleichermaßen. Kalkstein, der für die Herstellung von Portlandkalksteinzementen verwendet wird, muss die Grenzwerte der EN 197-1 einhalten. Darüber hinaus ist die BET-Oberfläche ein hilfreicher Parameter, da dieser signifikant mit der Auswirkung der Kalksteine auf die Gebrauchseigenschaften der damit hergestellten Zemente korreliert. Mit zunehmender BET-Oberfläche nimmt die Verarbeitbarkeit der Zemente signifikant ab.
Kalkstein wird in der Praxis überwiegend gemeinsam mit Klinker vermahlen. Der Kalkstein weist nach dem Mahlen aufgrund der geringeren Härte jedoch eine höhere Feinheit als der Klinker auf. Dieses feine Kalksteinmehl kann innerhalb bestimmter Grenzen die Packungsdichte im Mörtel und Beton deutlich verbessern. Die Optimierung der Packungsdichte ist allerdings ein komplexer Prozess und hängt u.a. von Parametern wie Zementfeinheit und Kalksteinmehlvolumen ab.
Bei einem Kalksteingehalt von ≥ 19 Gew.-% verringerten sich die Druckfestigkeiten in dieser Studie entsprechend der Verdünnung des Klinkeranteils. Die in der Literatur (z.B. [7], [8]) beschriebene Reaktion zwischen $CaCO_3$ und C_3A ist nicht Bestandteil dieser Arbeit. Es wird davon ausgegangen, dass diese Reaktion bei Kalksteingehalten > 15 Gew.-% und ausreichendem Sulfatangebot eine untergeordnete Rolle spielt. Dieser Verdünnungsabfall der Druckfestigkeit kann nur durch eine erhöhte Feinheit des Klinkers ausgeglichen werden. Dies geht aber zu Lasten der Verarbeitbarkeit. In Zementen mit hohem Kalksteingehalt kann die Verarbeitbarkeit durch die Kombination mit einem grob gemahlenen Kalkstein generell verbessert werden. Eine verringerte Mahlfeinheit des Kalksteinanteils beeinflusst andererseits die Druckfestigkeit nur in sehr begrenztem Maße.
Zur Beurteilung der Gebrauchseigenschaften sind aber nicht nur Verarbeitbarkeit und Festigkeit von Bedeutung, sondern auch die Dauerhaftigkeit der Betone die aus Zementen mit hohem Kalksteingehalt hergestellt wurden. Die hier geprüften Zemente mit einem Kalksteingehalt von 19 Gew.-% bzw. 24 Gew.-% zeigen einen hohen Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel. Die Abwitterungsrate ist hierbei unabhängig vom Reinheitsgrad und BET-Oberfläche des Kalksteines. Die Mischungen mit 34 Gew.-% Kalkstein zeigen unabhängig von der Kalksteinqualität einen ungenügenden Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel. Durch betontechnologische Maßnahmen wie

die Absenkung des w/z-Wertes können aber auch aus diesen kalksteinreichen Zementen Betone mit einem ausreichenden Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel erzeugt werden [9].

Literatur

[1] Ménétrier-Sorrentino, D., “Particle size distribution in blended cements,” 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio De Janeiro, Brazil, 1988, vol. IV, Seite 60 - 65.

[2] Schiller, B., Ellerbrock, H.-G., The grinding and properties of cement with several main constituents, Zement-Kalk-Gips vol. 45, no. 7, 1992, Seite 325 - 334.

[3] Giergiczny, Z., Sokołowski, M., Limestone as component of composite cements, 3rd International Symposium on non-traditional cement & concrete, 2008, Brno

[4] Locher, F. W., Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. 1st edition. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2000

[5] Siebel, E., Sprung, S., Influence of limestone in portland limestone cement on the Durability of Concrete, Beton vol. 41, no. 3, 1991, Seite 113 - 117.

[6] Zajac, M., Rossberg, A., Le Saout, G., Lothenbach, B., Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, Cement & Concrete Composites 46 (2014), Seite 99 - 108

[7] Klemm, W.A., Adams, L.D. An investigation of the formation of carbo-aluminates, Carbonate Additions to Cement, ASTM STP 1064, 1990, Seite 60 - 72

[8] Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K., Influence of limestone on the hydration of portland cements, Cement and Concrete Research 38 (2008), Seite 848 - 860

[9] Müller, C., Palm, S., Graubner, C.A., Proske, T., Hainer, S., Rezvani, M., Neufert, W., Reuken, I., Cement with high limestone content - durability and practicability, Cement Internatonal. 2/2014, Vol. 12, Seite 78 - 85

Ansprechpartner/ Autors:

Gerd Bolte gerd.bolte@htc-gmbh.com
HeidelbergCement Technology Center
Rohrbacher Strasse 95

69198 Leimen

Trümer, A., Ludwig, H.-M.

The usability of calcined clay blended cements for special durability problems of concrete

1. Introduction

The search for supplementary cementicious materials (SCM) suitable for clinker substitution intensified in the last few decades due to rising demands for the performance and for the sustainability of the cement [1]. As a result, calcined clays, which have got a long history of being used as building materials and are able to react as pozzolans, experienced a renaissance and were subjected to a large number of investigations including both fundamental research and optimization of thermal treatment [2-7]. Regarding durability aspects, a strong focus was laid on the contribution of metakaolin because of its high activity comparable to silica fume resulting in high resistant concretes [8-11]. However, metakaolin is a very expansive product and, therefore, only a solution for very special problems. Two examples for a reasonable application of this material are concretes exposed to sulphate-containing solutions or to a danger of a harmful alkali-silica reaction (ASR). Nevertheless, since other much cheaper calcined clays are known to be pozzolanic as well, a certain resistance of concretes made with the respective composite cements can be expected. Consequently, for the reason of economic efficiency alone, it is worthwhile to know the performance of these cements under the mentioned conditions possibly presenting low-priced alternatives. In order to collect experience concerning this approach, the authors performed several investigations helping to assess the effect of different calcined clay blended cements on extremely stressed concretes.

2. Experimental

2.1. Raw materials and calcinations

Three different clays have been selected for the experiments. Their compositions are shown in the tables 1 and 2 revealing the different clay mineral bases kaolinite, montmorillonite and illite, respectively, indicated by the capital letters K, M and I, and a relatively low amount of accessory constituents each. Among them, the former was chosen as reference material with a well-known performance. The chemical analysis was performed with an energy dispersive micro X-ray fluorescence (XRF) spectrometer Orbis_PC by EDAX/AMATEK. The mineralogical composition was measured by means of X-ray diffraction (XRD) of powders with a Siemens D5000 using CuKα radiation and calculated by Rietveld refinement using the software Autoquan. The clays were fired in a muffle kiln by heating up with 10°C/min, maintaining the maximum temperature for one hour and cooling down on air. Afterwards, a short milling to common cement finenesses followed.

Tab.1: Chemical compositions of the investigated clays /%

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	LOI	Total
K	53.5	32.1	0.3	0.1	0.2	0.12	0.23	0.01	14.17	100.7
M	50.7	15.7	5.5	5.7	3.3	0.30	2.26	0.40	16.21	100.1
I	62.8	14.8	5.7	1.7	2.4	0.72	4.11	1.63	5.6	99.5

Tab.2: Phase compositions of the investigated clays /%

	Kaolinite	Montm.	Illite	Muscovite	Quartz	Feldspar	Calcite	Chlorite
K	86				14			
M	5	62		10	14	3	6	
I			47	7	27	15		4

2.2. Methods

All tests have been performed on composite cements blended with 30% calcined clay. The optimal firing product has been selected by testing the compressive strengths of mortars according to DIN EN 196-1. The therefore used ordinary Portland cements (OPC 1 and 2) mainly differ in their alkali content being Na_2O_{eq}=0.41% and 1.03%, respectively. The results of the strength tests of each clay calcined at optimum temperature can be seen in figure 1.
The hardened mortars from the 91d strength tests were afterwards used to determine the pore size distribution by means of mercury intrusion porosimetry (MIP). Hardened cement pastes with an age of 91 days were produced in order to calculate the phase composition with XRD/Rietveld using ZnO as internal standard. Moreover, microscope images were taken from the pastes by means of a Nova NanoSEM 230 from FEI.

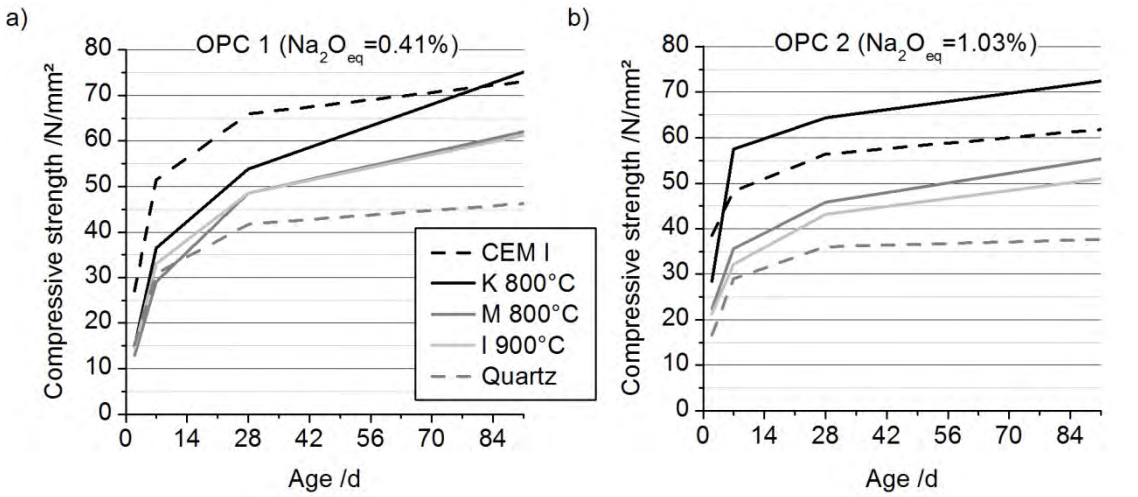


Fig.1: Compressive strengths of two different Portland cements blended with 30% calcined clay (fired at given temperatures) and quartz powder, respectively

The sulphate resistance of the cements was tested following the recommendation of the German Institute for Building Technique (DIBT), which is a commonly agreed method in Germany. Therefore, mortars were produced like before but, this time, moulded to flat prisms of 1 cm thickness. After two days, the prisms were demoulded and then cured in saturated lime solution for 12 days. Afterwards, the samples were stored in 0.44% Na_2SO_4 solution (=3000 mg/l SO_4^{2-}) at 5 and 20°C, respectively. The assessment of the sulphate resistance was fulfilled by measuring the expansion of the prisms until a half year of storing.
The contribution of the calcined clays to the ASR resistance of concretes was determined by means of a quick test [12]. Here, mortars were produced with a testing cement (CEM I 32.5 R, Na_2O_{eq}=0.94%), again blended with 30% calcined clay, with reactive aggregates and with alkaline water leading to a total sodium equivalent of the

system of 2.5%. The mortars were moulded to standard prisms (4×4×16 cm), stored one day in the moulds and subsequently in water at 70°C. Afterwards, the prisms were measured with respect to their expansion until an age of 28 days.

3. Results

3.1. Compressive strength

The optimal firing temperatures for the kaolinitic (K), the montmorillonitic (M) and the illitic (I) clay are found to be 800, 800 and 900°C, respectively. Figure 1 shows that all of the this way burned clays give a distinctly higher strength contribution than the inert quartz powder indicating a certain pozzolanic activity in the order I ≤ M < K. Surprisingly, the calcined illitic clay performs quite good, which contradicts to the findings of other authors [3,4,6], who declared this kind of material as non-reactive. Moreover, a certain dependence on the cement type, most notably on its alkali content, is recognizable meaning the higher the sodium equivalent the better the strength contribution. This pertains especially in case of the metakaolin, which leads, when mixed with the high-alkaline OPC, to a comparably fast strength development resulting in a strength activity index of 119% already after seven days of curing. All other composite cements show a slower strength development typical for blends with pozzolans.

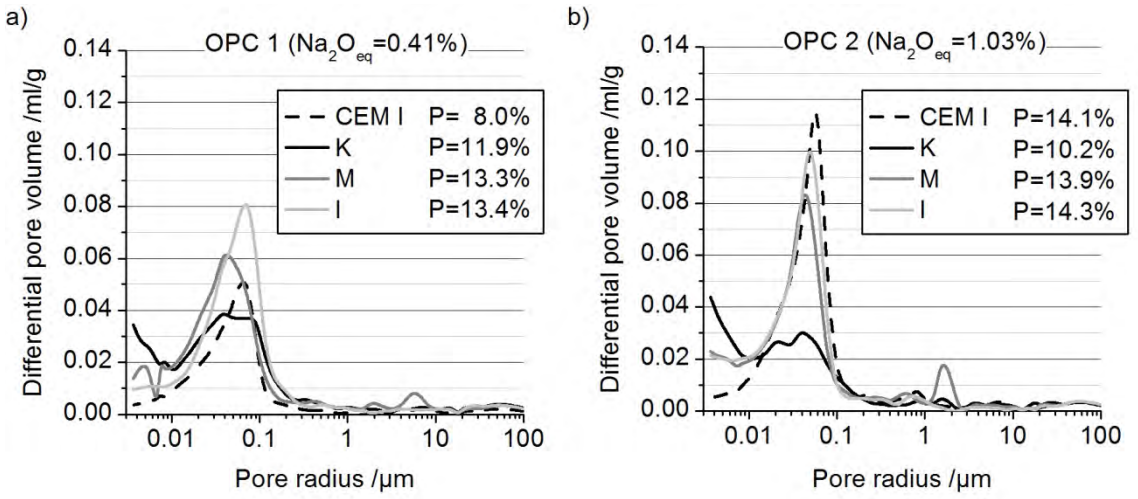


Fig.2: Pore size distributions and total porosities (P) of two different Portland cements blended with 30% calcined clay (measured with MIP)

3.2. Microstructure

The pore size distributions and the total porosity of all tested mortars after 91 days are given in figure 2. It can be seen that the calcined clays have no positive effect on the porosity of the low-alkaline system. This is surprising since, at least for the metakaolin, lower values could be expected due to a similar strength like the OPC. In the alkali-rich system, the composite cements perform better. In comparison to the OPC, they have equal porosities or, in case of the metakaolin, even a lower one, which correlates fairly well with the strength results. Compared to the alkali-poor system, the pore volumes of the blended cements are in the same scale. With regards to the strength developments, it can be concluded that the pozzolanic reaction of the calcined clays,

when sufficiently induced, is able to partly compensate the adverse effect of the fast hydration of the high-alkali OPC.
From the distributions, it can be seen that for all samples most of the pore volume is located between 10 and 100 nm. In the range below, the blended cements show higher values indicating a pore refinement due to the pozzolanic reaction.

Tab.3: Portlandite content of hardened pastes (91d) of the pure and blended Portland cements normalized to the amount of OPC (calculated by XRD/Rietveld) /%

Cement	CEM I	K	M	I
OPC 1 (Na_2O_{eq}=0.41%)	17	3	12	13
OPC 2 (Na_2O_{eq}=1.03%)	18	5	14	15

The best indicator for the pozzolanic reaction is the amount of consumed portlandite (CH) in the hardened pastes, which is given in table 3 for 91d old samples. The lower CH contents of the composite cements compared to the OPC pastes demonstrate the pozzolanic activities of the three calcined clays. However, it has to be noted that, for simplification, the influence on the C_3S hydration, which is assumed to be positive, is not taken into account. Nevertheless, the results show the expected behaviour for the metakaolin being the most reactive material. This finding together with the quite good values for the fired montmorillonitic clay agrees with FERNANDEZ *et al.* [4]. However, again, a dissent to these authors is revealed in the performance of the calcined illitic clay, which apparently possesses an own potential to convert portlandite into additional CSH and CAH phases responsible for the strength contribution. Comparing the values of the two cement systems, no marked differences are recognizable. Surprisingly, the CH consumption in the low-alkaline system is even a little bit higher contradicting the results of the porosity measurements given before. Consequently, the pozzolanic reaction seems to have a less positive effect on the microstructure when proceeding in combination with low-alkaline cements although undergoing the same reaction rates compared to the high-alkaline system.

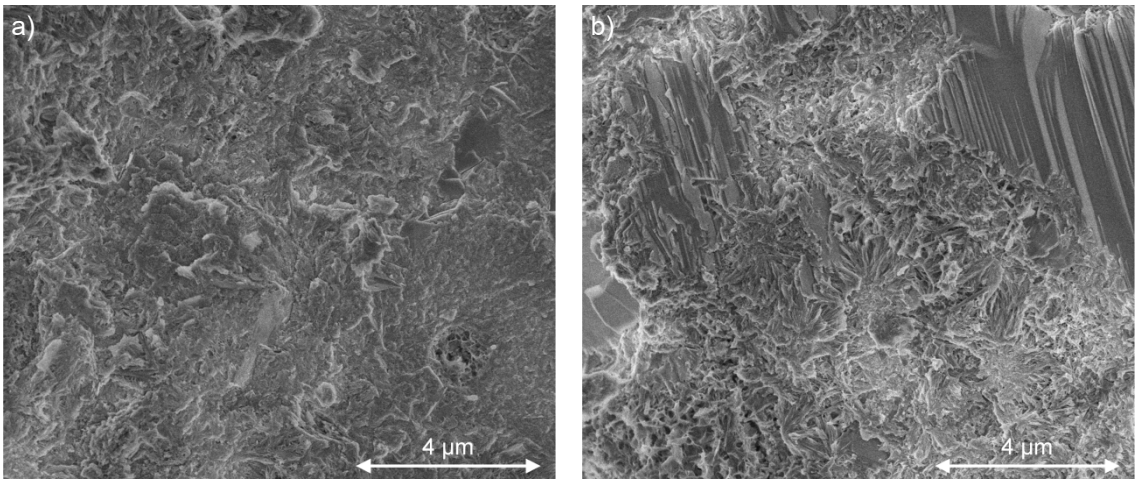


Fig.3: SEM images of the hardened cement pastes (OPC 2) blended with calcined kaolinitic (a) and illitic clay (b), respectively

The denser structure of a hardened paste of a metakaolin containing cement compared to one made with calcined illitic clay is impressively illustrated in figure 3. The SEM image of the former (figure 3a) shows a close network of hydration products with only

small residues of CH. On the other hand, the latter contains big aggregates of layered portlandite crystals (figure 3b) and well recognizable needle and foil shaped CSH phases indicating a more open structure than formed with metakaolin.

3.3. Sulphate resistance

The sulphate resistance test was performed not only at 20°C since experiences have shown that the performance of mortars is often overestimated at this moderate temperature. Consequently, a low-temperature curing at 5°C was chosen as well simulating commonly occurring conditions with an inhibiting effect on the cement hydration. The results of the tests for both cement systems can be seen in figure 4 and 5, respectively.

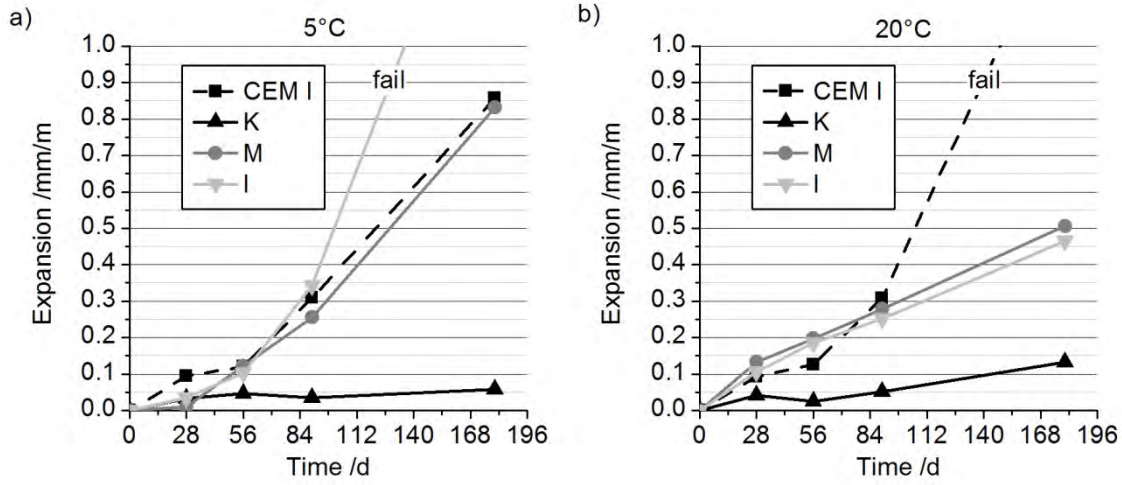


Fig.4: Results of the sulphate resistance test of the OPC 1 (Na_2O_{eq}=0.41%) blended with 30% calcined clay run at different temperatures

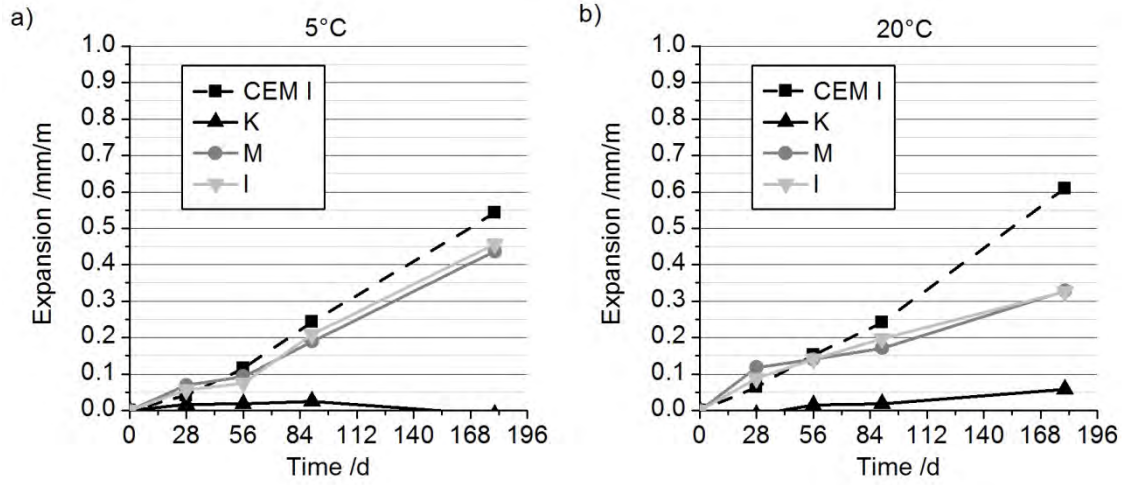


Fig.5: Results of the sulphate resistance test of the OPC 2 (Na_2O_{eq}=1.03%) blended with 30% calcined clay run at different temperatures

Firstly, what can be seen from these graphs is that, among the pure Portland cements, the OPC 2 perform better due to its lesser C_3A content of 7.4% (for comparison: C_3A of OPC 1 = 13.1%). This recognition is valid for both curing temperatures, which doesn't influence the performance of the OPC 2. In contrast, certain temperature dependence is noticeable in case of the OPC 1 revealing a lesser sensitivity to sulphate attack when cured at 5°C. The reason for this can be found in the degree of hydration, which tends to be small for low temperatures and, therefore, leads to a decreased formation of portlandite. Since CH is essential for the formation of strain causing phases like gypsum and ettringite the measured expansions are slightly lower than those of the 20°C samples.
Regarding the composite cements, the striking performance of the metakaolin samples has to be noted at first. Regardless of the testing conditions, all respective mortars show hardly any expansions confirming the expectations which have arisen from the analyses before. Consulting those, the good results can be explained by both a physical effect of limited ion transport due to pore refinement and a chemical effect of CH consumption removing one partner of the harmful reactions. Since both of these impacts of the pozzolanic reaction were distinctly weaker in case of the other calcined clays, the respective composite cements resist sulphate attack substantially worse. Only in case of the 20°C curing, the fired montmorillonitic and illitic clay improve the sulphate resistance of the mortars to a certain degree, which can be ascribed to the lower portlandite content of the cement stone due to both CH consumption and the dilution effect. However, there is no beneficial effect of the clinker substitution when applying these materials at 5°C. At this temperature, the already slow pozzolanic reaction is retarded once more meaning a negligible consumption of CH and a missing densification of the cement matrix. Consequently, it has to be stated that calcined clays other than metakaolin only slightly influence the sulphate resistance of the cement and, therefore, are not suitable to produce a durable concrete under this conditions.

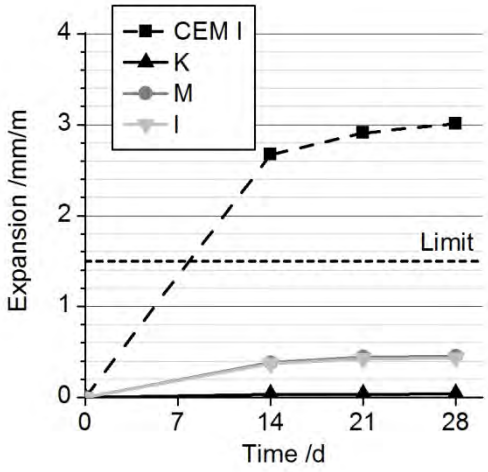


Fig.6: Results of the mortar bar tests for OPC and composite cements made with 30% calcined clay

3.4. ASR resistance

Figure 6 shows the results for the mortar bar tests. This method is usually executed to assess the sensitivity of aggregates concerning a concrete damaging alkali-silica

reaction (ASR). In the given case, a very reactive aggregate crushed to sand fineness was chosen to show the influence of the binding material.
The control illustrates the bad performance of the mortar when ASR sensitive aggregates are combined with a high-alkali cement of low strength. The maximum expansion of 1.5 mm/m required for harmless aggregates is distinctly failed. However, by partly substituting the cement by calcined clay, the mortars behave completely uncritical. And once again, the performance order of the three kinds of fired clays can be confirmed indicating the calcined montmorillonite and illite to be comparable and the metakaolin as the most active material. The reduction of ASR risk by using calcined clay blended cements results from a finer porosity inhibiting ion transport, a decreased provision of calcium being a main constituent of expanding ASR gel [13] and the incorporation of alkali ions in the CSH phases due to lower C/S ratios [14]. In this connection, the high alkali content of the pore solution plays a decisive role because it strongly promotes the pozzolanic reaction of the calcined clays. Since the high alkali provision in the mix is likewise responsible for the dissolution of the reactive aggregates, which causes the ASR, the use of calcined clays is a suitable counteragent to prevent the related harmful mechanisms.

4. Conclusions

The following conclusions can be deduced from the represented results:

- The activities of the three studied calcined clays increase in the order I ≤ M < K.
- When optimally fired, illitic clays can be assessed as pozzolanic materials and contribute adequately to the cement strength.
- Like other pozzolanic materials, calcined clays effect a depletion of portlandite promoting the formation of additional CSH phases in the hydrated cement.
- The rate of the pozzolanic reaction is nearly unaffected by the cement basis. However, the combination of calcined clays with low-alkali OPC causes an increase of the total porosity of the mortars. When blending high-alkali OPC with calcined clays, the porosity remains constant or, in case of the metakaolin, decreases. In any case, a certain pore refinement can be noted.
- The substitution of OPC by metakaolin is a suitable method to increase the resistance of concrete against sulphate attack. However, using calcined montmorillonitic or illitic clays instead leads to only small improvements of this kind of performance. In case of low-temperature curing at 5°C, there isn't even any beneficial effect of the addition of these materials making them unsuitable to produce sulphate resistant cement.
- Anyone of the regarded calcined clays is able to reduce the risk of a harmful alkali-silica reaction in the concrete. In this point, the materials benefit from the high-alkaline pore solution, which normally causes the ASR but, simultaneously, leads to higher rates of the pozzolanic reaction. The consequential chemical and physical effects make calcined clay blended cements suitable to prevent ASR damages to the concrete even when using reactive aggregates.

It can be concluded that calcined clays, regardless of the clay mineral base, are useful pozzolans, which give a moderate to good strength contribution to the cement. With regard to the concrete durability, certain restrictions for calcined montmorillonitic and illitic clays have to be imposed depending on the exposure. As a consequence, these materials are not able to achieve performances comparable to metakaolin and, therefore, can only be limitedly used in concrete application with higher demands for durability.

References

[1] Ludwig, H.-M.: *Future cements and their properties*, Cement international 10 (2012), 81-89.

[2] Ambroise, J., Murat, M. and Péra, J.: *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions*, Cement and Concrete Research 15 (1985) 2, 261-268.

[3] He, C., Osbaeck, B. and Makovicky, E.: *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects*, Cement and Concrete Research 25 (1995) 8, 1691-1702.

[4] Fernandez, R., Martirena, F. and Scrivener, K. L.: *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite*, Cement and Concrete Research 41 (2011) 1, 113-122.

[5] Tironi, A., Trezza, M. A., Scian, A. N. and Irassar, E. F.: *Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays*, Cement and Concrete Composites 37 (2013), 319-327.

[6] Danner, T.: *Reactivity of Calcined Clays*, Dissertation, Trondheim (2013).

[7] Trümer, A., Ludwig, H.-M. and Rohloff, K.: *Investigations into the application of calcined clays as composite material in cement*, ZKG international 9 (2014), 52-57.

[8] Kostuch, J. A., Walters, G. V. and Jones, T. R.: *High Performance Concretes Incorporating Metakaolin - A Review*, Presented at: Concrete 2000, University of Dundee (1993).

[9] Caldarone, M. A., Gruber, K. A. and Burg, R. G.: *High-Reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Admixture*, Concrete international 16 (1994) 11, 37-40.

[10] Zhang, M. H. and Malhotra, V. M.: *Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete*, Cement and Concrete Research 25 (1995) 8, 1713-1725.

[11] Gruber, K. A., Ramlochan, T., Boddy, A., Hooton, R. D. and Thomas, M. D. A.: *Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin*, Cement and Concrete Composites 23 (2001) 6, 479-484.

[12] Stark, J. and Erfurt, D.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Schriftenreihe des F.-A.-Finger-Instituts für Baustoffkunde*, Univ.-Verl., Weimar (2008).

[13] Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C. and Erfurt, D.: *70 years of ASR with no end in sight? (Part 1)*, ZKG international 4 (2010), 86-95.

[14] Lothenbach, B., Scrivener, K. and Hooton, R. D.: *Supplementary cementitious materials*, Cement and Concrete Research 41 (2011) 12, 1244-1256.

Corresponding authors:

M.Sc. André Trümer andre.truemer@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11

99421 Weimar

Müller, M.; Ludwig, H.-M.; Ben Haha, M.; Zajac, M.

Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, V- fly ash, limestone

1 Introduction

During the production of 1 t cement clinker about 0.53 t of CO_2 are emitted due to the calcination of limestone [1]. Furthermore significant energy-induced CO_2 emissions are caused during the production process. In the course of the years 1990 to 2012 the specific CO_2-emissions in Germany were reduced from 0.787 t CO_2/t cement to 0.575 t CO_2/t cement [2]. Besides the use of alternative fuels this mostly results from the clinker substitution by supplementary cementitious materials (SCMs), such as ground granulated blast furnace slag (GGBFS), fly ash (FA) or limestone powder (L). High clinker substitution levels with a single SCM usually cause a reduction of the strength development or of the durability properties. The effect of individual SCMs on the properties of the blended cement can differ considerably. A simple example is the effect of fly ash and limestone powder on the strength development. Fly ash retards [3] the early strength development of blended cements while causing no impairment of the long term strength, whereas limestone powder accelerates the early strength development [4] but reduces the strength at later ages. With a combination of several SCMs in blended cements it might be possible to exploit the advantages of the individual SCMs while suppressing the disadvantages. Furthermore synergistic effects, such as the promoted formation of carboaluminates in cements blended with fly ash and limestone powder might be beneficial [5].

The aim of this study was to optimize the strength development of quaternary cements containing GGBFS, fly ash and limestone powder regarding strength development at a high clinker substitution level (50 %). This strength optimization is part of a larger study which aims to improve the durability properties of such cements. The optimization study was carried out in cooperation with HTC, Leimen and is linked to a hydration study [6], conducted at EMPA, Dübendorf (CH).

2 Experimental program

2.1 Materials

In the first stage of the study eleven compositions (Table 1) of quaternary cements were investigated. Instead of pure clinker an OPC (CEM I 52.5 R) was used, which contained minor amounts of limestone powder and a setting agent. The exact proportions of the quaternary cements therefore had to be adjusted, to achieve a good approximation to the desired composition. Anhydrite was added to obtain an SO_3-content of 3 wt.-% in the quaternary cement. The particle size distribution (PSD) of the GGBFS, fly ash and limestone powder was intended to be more or less similar, so that differences in the hydration and strength could be solely related to the cement composition.

Table 1: Simplified compositions of the quaternary cements

Simplified Compositions [wt.-%]											
OPC	50										
GGBFS	20						30				
Fly ash	0	10	15	20	25	30	0	5	10	15	20
Limestone powder	30	20	15	10	5	0	20	15	10	5	0

Relevant material characteristics of the cement constituents are given in table 2, 3 and figure 1.

Table 2: Phase contents of the main constituents

	OPC		GGBFS	FA	L
C_3S	68.2	Calcite	1.7	0.9	95.6
C_2S	7.1	Quartz	*0.2*	14.3	0.9
C_3A	5.1	Mayenite	*0.2*		
C_4AF	11.4	Merwinite	0.7		
Bassanite	1.0	Mullite		11.4	
Gypsum	3.1	Maghemite		0.8	
Free lime	0.6	Hematite		*0.6*	
Periclase	0.6	Amorphous phases	94.1	72.0	3.5
Portlandite	0.8	C_3S	2.0		
Arcanite	0.8	C_4AF	*0.3*		
Calcite	1.3	Gypsum	0.8		
Total	100.0		100.0	100.0	100.0

*italic values below detection limit

In the GGBFS minor amounts of clinker phases were detected, which derive from the drying of the GGBFS in the cement plant. The fly ash was used in ground state. The PSD of the CEM I, GGBFS and fly ash are in good agreement as intended. The grinding of the limestone in a ball mill led to a bi-modal PSD.

Table 3: Physical properties of the main constituents

Materials	BLAINE [cm²/g]	Density [g/cm³]	d_{50} [µm]
CEM I	5210	3.142	8,73
GGBFS	4130	2.896	13,55
FA	4170	2.491	11,38
L	5190	2.722	9,03

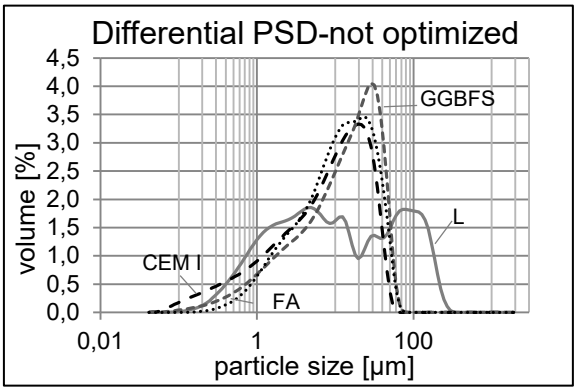


Figure 1: PSD of the main constituents

Standard cement properties such as strength development [7], specific surface area [8] and water demand [9] of the quaternary cements were determined.

3 Results – Cements before optimization

3.1 Water demand

The following two figures show the specific surface area of the quaternary cements in contrast to their water demand.

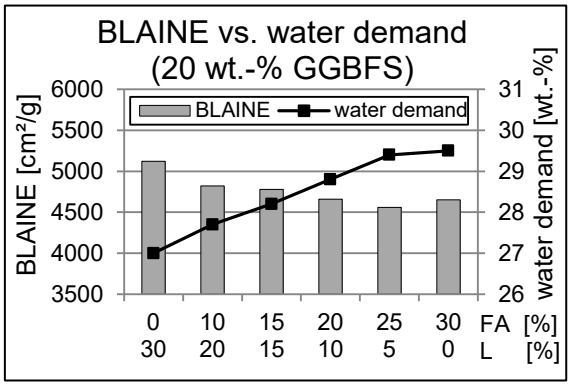


Figure 2: BLAINE in contrast to water demand with 20 wt.-% GGBFS

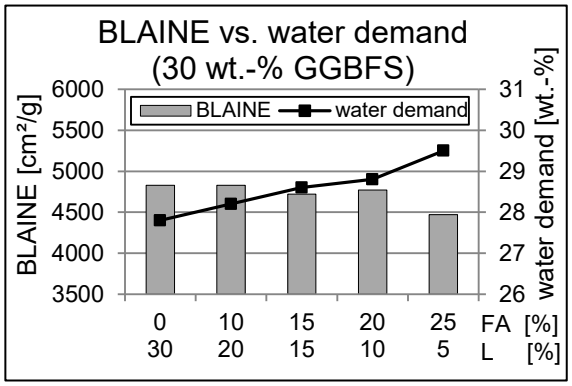


Figure 3: BLAINE in contrast to water demand with 30 wt.-% GGBFS

With an increasing fly ash content the specific surface area of the cements decreased, due to the lower fineness of the fly ash (BLAINE 4170 cm²/g) in comparison to the limestone powder (5190 cm²/g). However, the water demand was increased significantly with rising fly ash content.

One possible reason for this is the high amount of angular particles (Figure 4) in the fly ash due to the grinding, which also led to an increase of open porosity due to the crushing of hollow spheres (Figure 5). Furthermore a higher packing density of the limestone containing compositions can be expected due to the bi-modal particle size distribution of the limestone powder (Figure 5).

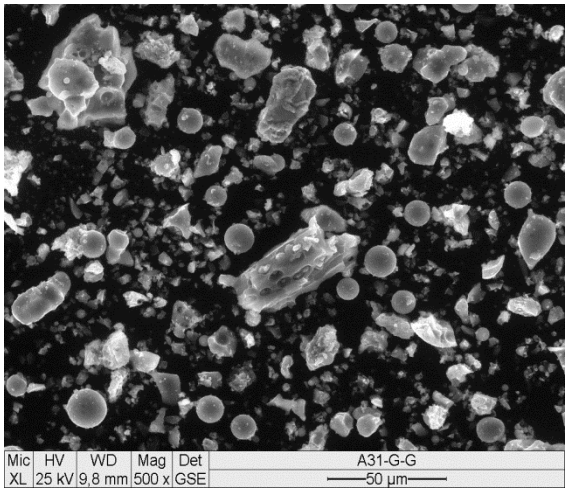


Figure 4: Ground fly ash – spherical and angular particles

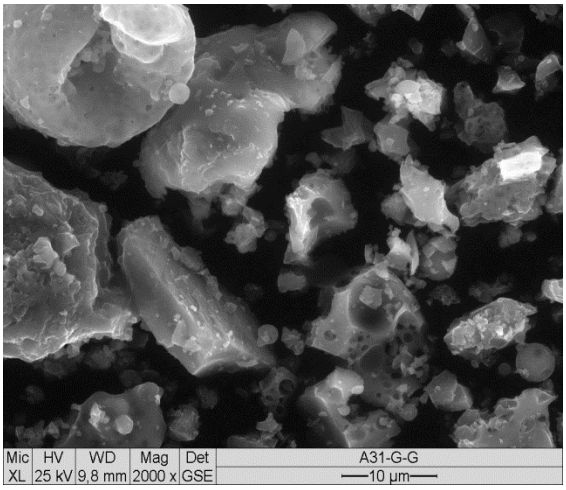


Figure 5: Ground fly ash – ground coarse particles with open porosity

3.2 Compressive strength

Figure 6 and 7 show the compressive strength development for the cements with 20 and 30 wt.-% GGBFS respectively, which was determined on standard mortar with a w/c-ratio of 0.50 acc. to [7].

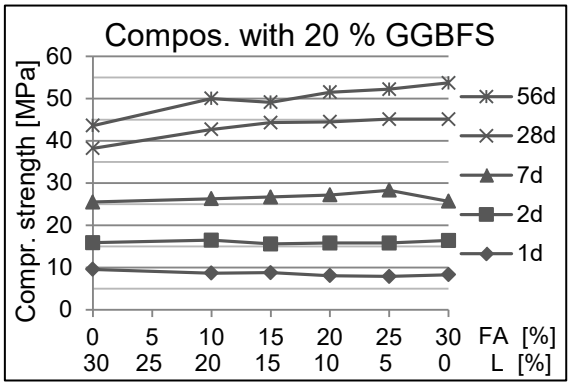


Figure 6: Compressive strength for compositions with 20 wt.-% GGBFS

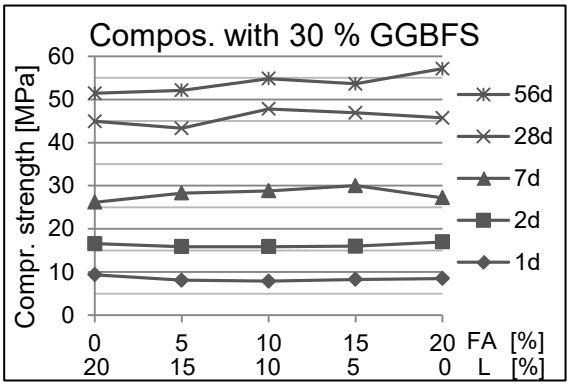


Figure 7: Compressive strength for compositions with 30 wt.-% GGBFS

At the age of 1 day a higher compressive strength was observed for compositions with high limestone contents due to the accelerating effect of the limestone powder or due to the retarding effect of the fly ash. After 2 and 7 days no significant strength differences depending on the cement composition were recognizable. After 28 and 56 days a considerable contribution of the fly ash to the compressive strength was observed, especially for the compositions with 20 % GGBFS.

The higher GGBFS level (30 % vs. 20 %) led to a strength increase, which was already recognizable after 7 days and more pronounced at later ages. The overall level of strength was rather low with about 39 – 47 MPa after 28 days.

4 Cement optimization

Two main approaches were identified to optimize the strength development of the quaternary cements and therefore also the durability properties, as the susceptibility against non-ideal curing conditions would be reduced. The first approach was to specifically alter the fineness of the individual cement components, to achieve an accelerated strength development while maintaining an acceptable water demand of the cements. The second approach was to chemically enhance the hydration of the GGBFS and the fly ash. Only the results for the first approach are given here, as the investigations on the second approach are still in progress.

4.1 Particle size distribution optimization

The basic intention of optimizing the particle size distribution was to employ the individual cement components (only the SCMs, not the clinker) with a specific fineness that enabled to exploit their potential in an optimal way. After some preliminary investigations the following parameters were identified:

The **GGBFS** had the highest positive impact on the compressive strength development. It should therefore be used with a very high fineness (>6000 cm²/g). The blast furnace slag was ground in a ball mill for six hours to achieve the desired fineness of about 8000 cm²/g.

The **fly ash** should be used as delivered (unground/ not screened) to compensate the high fineness of the GGBFS and of the clinker. As a side effect the spherical shape of the fly ash particles and the rather low density due to the occurrence of hollow spheres further reduced the water demand of the quaternary cement.

The mostly inert **limestone powder** was to be used as coarse as possible to balance the PSD of the quaternary cement to reduce the water demand. The limestone was ground for 20 minutes in a ball mill.

The target SO_3-content of the cement was reduced to 2.5 %.

Table 4 and figure 8 show the physical properties and the PSD of the main constituents.

Table 4: Physical properties of the cement main constituents

Materials	BLAINE [cm²/g]	Density [g/cm³]	d_{50} [µm]
CEM I	5180	3.128	9.0
GGBFS	7710	2.893	2.4
FA	3340	2.323	19.4
L	3590	2.718	14.2

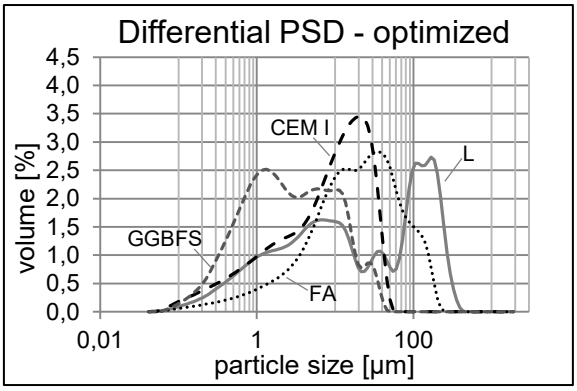


Figure 8: PSD of the optimized main constituents

As can be seen in figure 8 a very broad PSD of the quaternary cement was achieved.

4.2 Water demand

The specific surface area was approximated based on the results of the cement main constituents. Figure 9 and 10 show the water demand in contrast to the specific surface area of the quaternary cements.

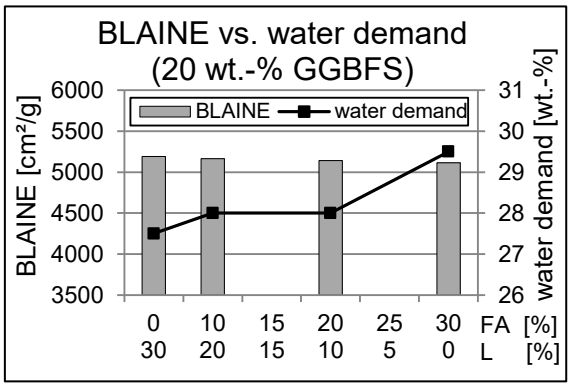


Figure 9: BLAINE in contrast to water demand with 20 wt.-% GGBFS

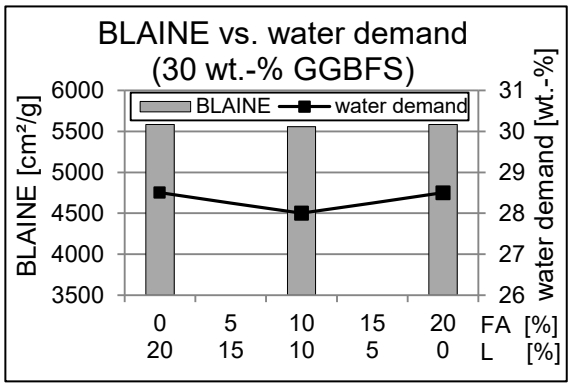


Figure 10: BLAINE in contrast to water demand with 20 wt.-% GGBFS

As the specific surface area of the fly ash and of the limestone powder is roughly the same, the specific surface area of the cement is governed by the GGBFS content.

The water demand lies mostly in the range of 27.5 to 28.5 wt.-%. One single value reaches 29.5 wt.-%. Although possessing a higher fineness, the water demand of the optimized cements is in the same range as the values from non-optimized cement.

4.3 Compressive strength

The following figures show the compressive strength of the optimized quaternary cements with 20 wt.-% and 30 wt.-% GGBFS respectively, which was determined on standard mortar with a w/c-ratio of 0.50 according to [7]. For comparison the results of the non-optimized are also included in the figures as dotted lines.

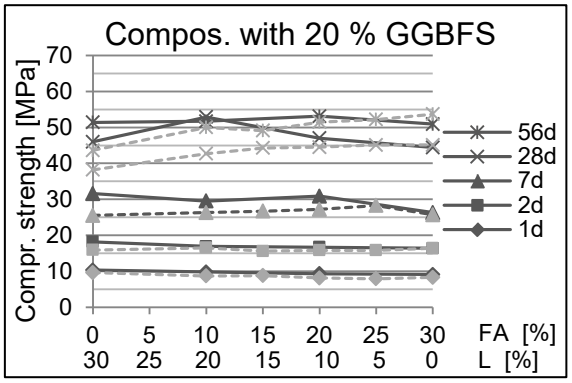


Figure 11: Compressive strength of compositions with 20 wt.-% GGBFS. Dotted line = non optimized cements.

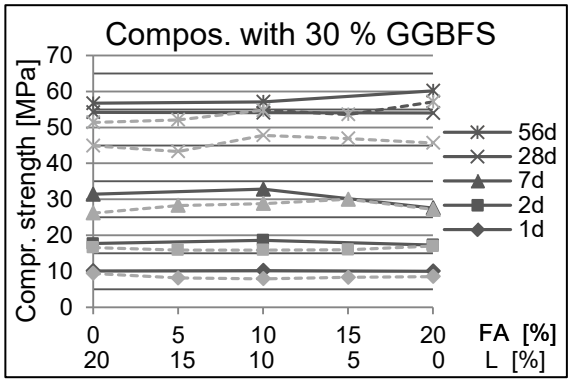


Figure 12: Compressive strength of compositions with 30 wt.-% GGBFS. Dotted line = non optimized cements.

At an age of 1 and 2 days only a slight strength increase was achieved for the optimized cements with 20 wt.-% GGBFS. After 7 and 28 days the strength of the optimized cements was increased considerably, except for the composition with a fly ash content of 30 wt.-%. The achieved level of compressive strength after 28 d was about 45 to 52 MPa, in which the single value of 52 MPa is probably an outlier.

After 56 days the strength increase was less pronounced. This indicates that a large part of the GGBFS hydration was shifted toward earlier ages. The missing strength increase at a fly ash content of 30 wt.-% (when compared to the non-optimized cement) regardless of the testing age, might be due a competitive situation between the fly ash and the GGBFS.

The compositions with 30 wt.-% GGBFS show roughly similar trends as the compositions with 20 wt.-% GGBFS. As expected, the strength increase with 30 % fine GGBFS is much more pronounced. Already at a testing age of 1 and 2 days a notable increase in compressive strength occurs. The level of compressive strength after 28 days was about 54 MPa.

4.4 Porosity

The pore size distribution of selected samples was determined via mercury intrusion porosimetry. Mortar specimens from the determination of compressive strength after 28 days were used to prepare the samples for MIP.

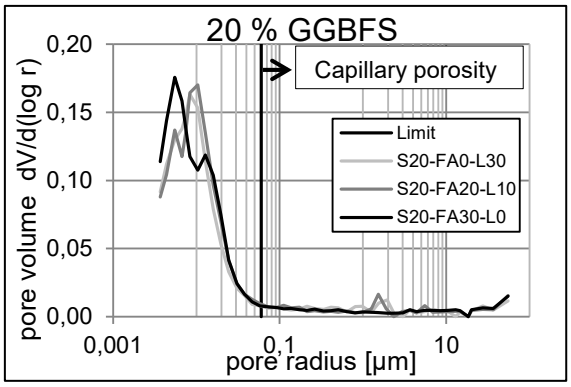


Figure 13:Log differential pore size distribution – 30 wt.-% GGBFS

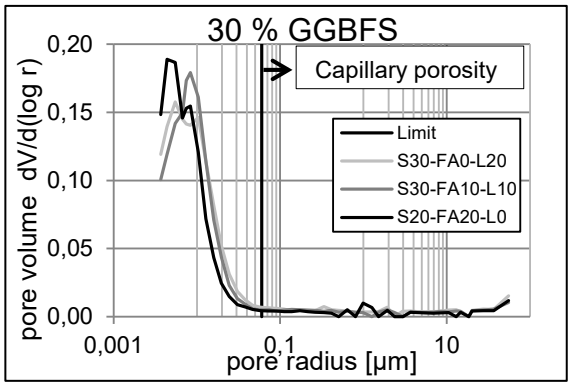


Figure 14:Log differential pore size distribution – 30 wt.-% GGBFS

The mortars based on the cements with 20 wt.-% GGBFS exhibit only a very small capillary porosity, which does not show notable differences between the cement compositions. The break-through radii at about 0.05 µm are also not affected by the cement composition. The maximum peak of the cement with the highest fly ash content (S20-FA30-L0) is shifted towards finer pore radii.

The mortars based on the cements with 30 wt.-% slag show roughly the same trends, with some differences in the details. The capillary porosity is slightly reduced when compared to the compositions with 20 wt.-% GGBFS. The break-through radii are shifted towards smaller sizes with increasing fly ash content.

5 Conclusions

The aim of this study was to investigate the optimization of the strength development of quaternary cements with 50 % clinker by a variation of the particle size distribution of the components GGBFS, fly ash and limestone powder.

The basic intention of optimizing the particle size distribution was to employ the individual cement components (only the SCMs, not the clinker) with a specific fineness that enabled to exploit their potential in an optimal way, while maintaining an acceptable water demand of the cements by realizing a broad particle size distribution.

By balancing the overall PSD of the cement by using unprocessed fly ash and coarse limestone powder in combination with a very fine GGBFS, the water demand of the resulting quaternary cements remained unaltered, while the compressive strength of the cements was increased significantly after 7d, 28 and 56d. As can be expected, the quaternary cement with 30 wt.-% of the fine slag exhibited a stronger strength increase (about 18 % after 28 d) than the cements with only 20 wt.-% slag (about 10% after 28d).

However, as the production of the fine slag with current grinding/screening technologies has to be considered as uneconomic, the optimization approach remains purely hypothetical at the moment.

We want to thank the Heidelberg Technology Center GmbH for the financial support of this study.

6 References

[1] Damtoft, J.S.; et al. (2008): Sustainable development and climate change initiatives. Cement and Concrete Research, Volume 38, Issue 2, 115-127.

[2] VDZ (2013): Verminderung der CO_2-Emissionen. Beitrag der deutschen Zementindustie. Verein deutscher Zementwerke e.V.

[3] Deschner, F.; et al. (2012): Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. Cement and Concrete Research, Volume 42, Issue 10, 1389–1400.

[4] Sowoidnich, T.; et al. (2013): Influence of Calcite Variety and its Modification on Cement and Ca_3SiO_5 Hydration. Ceramics - Polish Ceramic Bulletin, Volume 115, Issue 1, 149-156.

[5] de Weerdt, K.; et al. (2011): Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. Cement and Concrete Research, Volume 41, Issue 3, 279-291.

[6] Schöler, A.; et al. (2014): Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. Cement and Concrete Composites, Volume 55, 374-382.

[7] DIN: DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1. Ausgabe 2005.

[8] DIN: DIN EN 196-6: Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit; Deutsche Fassung EN 196-6. Ausgabe 2010.

[9] DIN: DIN EN 196-3: Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-3. Ausgabe 2005+A1:2008.

7 Authors

Matthias Müller, Horst-Michael Ludwig

Bauhaus-Universität Weimar,

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde

Coudraystr. 11

D-99421 Weimar

Mohsen Ben Haha, Maciej Zajac

HeidelbergCement Technology Center GmbH

Rohrbacher Str. 95

D-69181 Leimen

Please contact: matthias.mueller@uni-weimar.de

Schulze, S.E.; Rickert, J.

Performance of cements with calcined clays as main constituent

1. Introduction

Compared to other pozzolanic and/or latent-hydraulic materials clays are available in sufficient quantities more or less all over the world. In view of the predicted significant increase in demand for cement and the necessity of further reduction of the clinker factor, calcined clays are increasingly important for the cement industry as a pozzolanic main constituent in cement.

The use of calcined clays as a main constituent in cement in accordance with EN 197-1 is possible if the content of reactive silicon dioxide is at least 25 mass %. Although suitable raw material resources exist all over the world, calcined clays are rarely used in cement manufacture up to now. The reasons for this include the use of other main constituents in cement, such as slag, limestone and fly ash, as well as a lack of research work in this field. In particular, the influence of the chemical and mineralogical composition of the clays on their suitability as a main constituent in cement has not yet been sufficiently investigated.

When using calcined clays as a main constituent in cement, the cement hydration is influenced by three factors in particular. These are the filler effect of the clay as well as an associated acceleration of the cement hydration within the first 24 hours and the pozzolanic reaction of the clay, which reaches its maximum after around 7 to 14 days [1]. The majority of the literature on using calcined clays as a cement constituent is limited to cements with kaolinitic clays. Investigations on the influence of various calcined clay minerals on the performance of clay containing cements [2, 3, 4] have drawn up the following ranking with an increasing contribution to the compressive strength: kaolinite, montmorillonite, muscovite/illite [2, 3].

In [2] it was possible to reach the required 25 mass % reactive SiO_2 for each type of clay applying appropriate calcination conditions. In the research project presented here the potential of cement optimisation by adjusting the clinker and calcined clay components with respect to their chemical composition was investigated. For this purpose four different Portland cements and three different clays were used. At laboratory scale pozzolanic cements were mixed using calcined clays as main constituent in portions of 20 or 40 mass % respectively. The produced cements were examined according to EN 196 and performed well in crucial cement properties like workability and strength development.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Three clays of low ceramic quality, which were already tested in the forerunning research program [2], were characterized by different methods. The results of the mineralogical characterisation of the clays are given in table 1 [5].

Tab. 1: Mineralogical characterisation of clays by means of XRD [5]

mineral group	T7 – illitic	T10 – kaolinitic	T11 – chloritic
Quartz	+++	+++	+++
Kaolinite	++	+++	++
Illite/Muscovite	+++	+++	+++
Chlorite	-	-	++
Feldspar	+	+	(+)
Calcite	(+)	(+)	+

+++ / ++ = main constituent; + = minor constituent; (+) = trace

The clays were calcined in a fixed bed kiln. After the calcination the samples were ground in a laboratory ball mill to achieve a level of fineness that was as equal as possible. After that the pozzolanic properties of the clays were tested. Therefor the content of reactive SiO_2 according to EN 197-1 and the contents of Si and Al according to Surana's method [6] were determined. The results of these tests as well as granulometric properties of the clays are given in the following table 2.

Tab. 2: Chemical and granulometric properties of calcined clays

calcined clay [name-temperature]	reactive SiO_2 acc. EN 197-1, mass %	Si acc. Surana, ppm	Al acc. Surana, ppm	x' (RRSB), µm	n (RRSB), -
T7-1000	20,9	50014	13453	13,07	0,83
T7-1200	28,4	24868	2532	12,18	0,77
T10-800	24,7	65320	51284	13,06	0,77
T10-1000	34,3	65999	13055	12,51	0,67
T11-800	29,1	12445	8654	12,91	0,69
T11-950	27,6	28958	12926	12,19	0,66
T11-1200	23,7	16895	4209	11,76	0,74

Pozzolanic cements with 20 and 40 mass % of calcined clay were produced by mixing the clays with four different Portland cements (Z1-Z4) at laboratory scale. The Portland cements varied mainly in their C_3A and alkali content, which are given in Table 3. Z4 was a sulphate resistant (-SR) cement according to EN 197-1. The differences in C_3A influence the ratio of fast reactive alumina from the clinker to later available alumina and silica from the calcined clays and may also have effects on the reaction kinetics. Different alkali contents of the Portland cements might influence the solubility and thus the pozzolanic reactivity of the calcined clays.

Tab. 3: Specific parameters of the four Portland cements

parameter	unit	Z1	Z2	Z3	Z4
		CEM I 42,5 R			CEM I 42,5 R-SR
C_3S	mass %	55	56	61	58
C_3A		13,4	11,4	9,5	2,4
Na_2O eq. acc. EN 196-2		0,77	0,71	1,13	0,61
Compressive strength - 2 days - 7 days acc. EN 196-1 - 28 days	MPa	 35,6 55,3 65,6	 30,0 46,3 58,0	 29,8 53,2 58,8	 28,0 48,9 62,1
Position parameter x' (RRSB)	µm	19,35	17,59	16,89	14,39
Slope n (RRSB)	-	0,8	0,75	0,76	0,73

2.2. Methods

The chemical and mineralogical composition of the clays and cements was determined by means of XRF (Bruker S8) and by means of XRD (PANalytical X'Pert Pro using Cu Kα radiation) and were evaluated with the TOPAS Rietveld Software.

According to [2] the clay samples were calcined under oxidising burning conditions, heated up to 800 to 1200 °C with a heating rate of about 300 K/h, followed by a passive cooling to less than 100 °C (8 to 12 hours). The calcined samples were examined by means of SEM (Philips XL 30 ESEM-FEG), their amount of reactive SiO_2 was determined according to EN 197-1 and their amount of reactive Si and Al in accordance to Surana's method [6]. Additionally their specific surface according to BET was measured.

Cements with 20 and 40 mass % of calcined clays were produced by intensively mixing the respective ground calcined clay with the respective Portland cement.

The water demand of the cements was determined according to Puntke [7]. This water demand marks the point of water saturation of a fine grainulation of low cohesion.

The compressive strength data of the pozzolanic cements were determined on 40 x 40 x 160 mm^3 mortar prisms with water/cement ratios of 0.50 according to EN 196-1. Pozzolanicity tests were carried out on cements with 40 mass % calcined clay according to EN 196-5.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the water demand according to Puntke [7] of cements with 20 and 40 mass % calcined clay compared to the respective Portland cement.

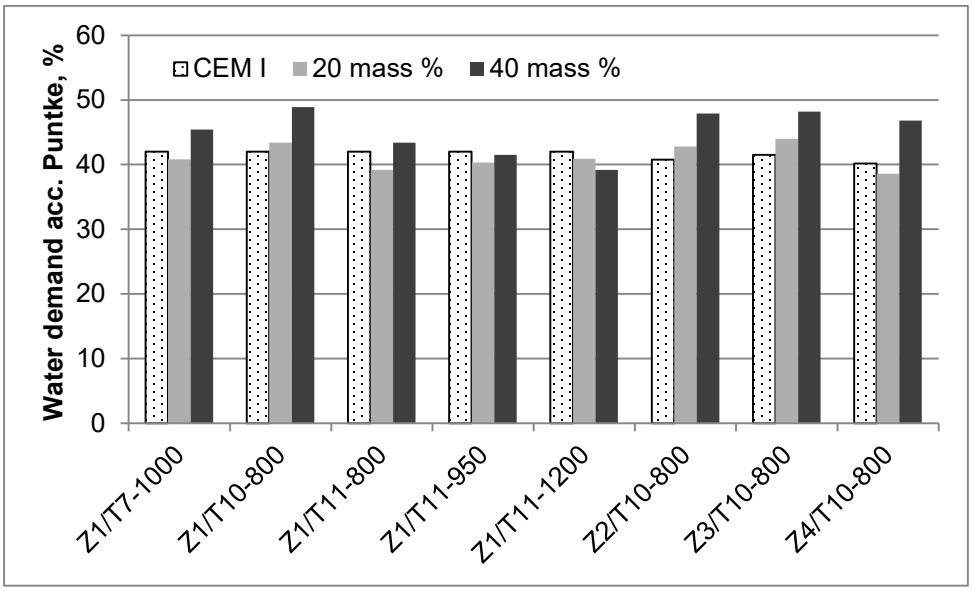


Fig. 1: Water demand acc. Puntke of different cements with 20 or 40 mass % calcined clay [name-temperature] compared to the water demand of the respective CEM I

The water demand of the four Portland cements was between 40 and 42 %. It can be seen that, with the exception of the cements with clay T11, especially at high amounts of calcined clay the water demand of the cements increased. The water demand of the cements with 20 mass % calcined clay was between 39 and 44 % and for the cements with 40 mass % calcined clay water demands between 39 and 49 % were determined. The combinations of the four Portland cements (Z1 to Z4) with the calcined clay T10-800 show nearly the same course of the water demand, mainly induced by the clay. Therefore the influence of the kind of Portland cement on the water demand was almost negligible. As mentioned above the cements with clay T11 behaved different compared to the others: Depending on the calcination temperature the increase of the water demand from the CEM I to the pozzolanic cement with 40 mass % calcined clay was only small (Z1/T11-800) or negligible (Z1/T11-950) or there was even a decrease of the water demand with increasing clay content (Z1/T11-1200).

This behaviour of cements containing calcined clay T11 can be explained by SEM. In figure 2 it is visible that the specific surface of the calcined clay decreases strongly with increasing burning temperature. After the burning at 800 °C (see figure 2a) the foil like clay structure still existed, but burning at 950 and 1200 °C led to formation of new high temperature phases and sintering of the particles combined with a decreasing specific surface according BET (see figure 2). This change of the grain size and shape of the calcined clay particles could have also a positive effect on the grain size distribution of the pozzolanic cement. Therefore the water demand of combinations of Z1 and T11-1200 even decreased with an increasing clay content (see figure 1).

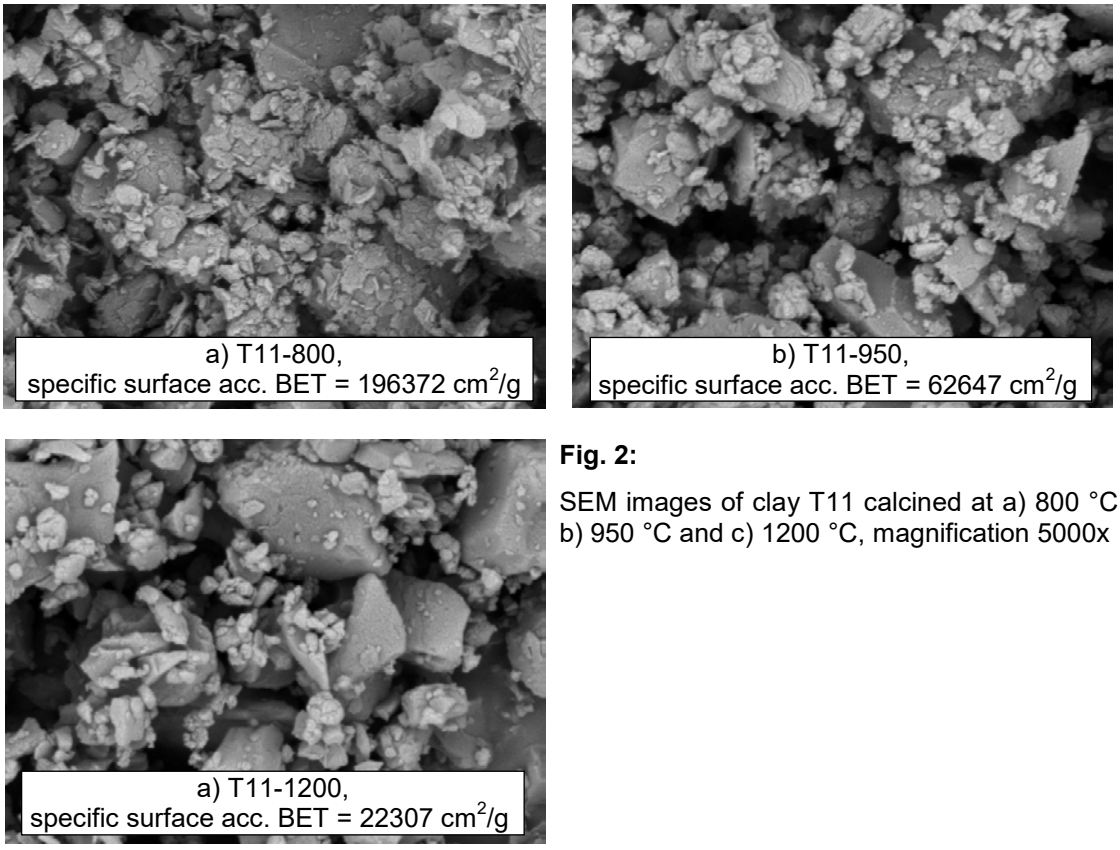


Fig. 2:

SEM images of clay T11 calcined at a) 800 °C, b) 950 °C and c) 1200 °C, magnification 5000x

In accordance with EN 197-1 the pozzolanicity of cements with 40 mass % calcined clay was tested according to EN 196-5. Therefor the concentration of Ca^{2+} in a suspension of the pozzolanic cement in water is compared with the concentration of Ca^{2+} in a saturated Ca-solution with the same alkalinity. The test is passed, if the concentration of Ca^{2+} in the suspension, as a result of Ca consumption by the pozzolanic reaction, is lower than the concentration in the saturated solution after 8 or 15 days. Figure 3 depicts that with the exception of Z1-T11/800-40 all pozzolanic cements passed the test, even if the content of reactive SiO_2 according to EN 197-1 of the used calcined clays was lower than 25 mass % (see table 2). In contrast the results of Surana's method expressed the pozzolanicity of the calcined clays even better. So the calcined chloritic clay T11-800 had the lowest amount of reactive Al and Si according to Surana (see table 2) and therefore a low pozzolanic reactivity.

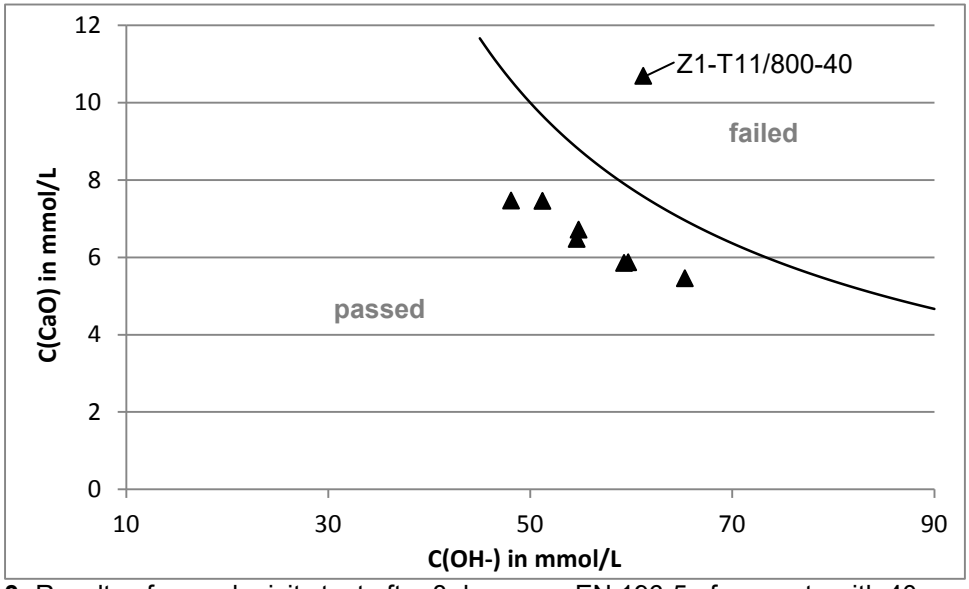


Fig. 3: Results of pozzolanicity test after 8 days acc. EN 196-5 of cements with 40 mass % calcined clay

Figure 4 shows the compressive strength development according to EN 196-1 of cements with Z1 as clinker component depending on the time of hydration (2, 7 and 28 days) and the clay content of the cement. In each part of the figure the dotted line shows the calculated strength values of a theoretical linear dilution of the CEM I. Strength data above this dotted line imply that there is a strength contribution of the calcined clay.

As expected with increasing clay content of the cements their compressive strength decreased. After 2 days of hydration there were just small differences between the strength data of the different clay containing cements. Their compressive strength level was under the line of the calculated dilution, therefore there was no strength contribution of the calcined clays. After 7 days of hydration the pozzolanic reaction of the calcined clays started and their strength contribution increased. T10-800 was the calcined clay with the highest amounts of reactive Si and Al according to Surana (see table 2). These reactive components led to the highest compressive strength values of the cements with Z1 after 7 and 28 days of hydration (see figure 4). At 28 days the compressive strength of all pozzolanic cements except the ones with T11-800 was higher than the calculated dilution of the Portland cement's compressive strength. The calcined chloritic clay T11-800 had only a poor pozzolanicity (see table 2 and figure 3)

and led to the lowest strength values tested after 7 and 28 days of all pozzolanic cements within the project.

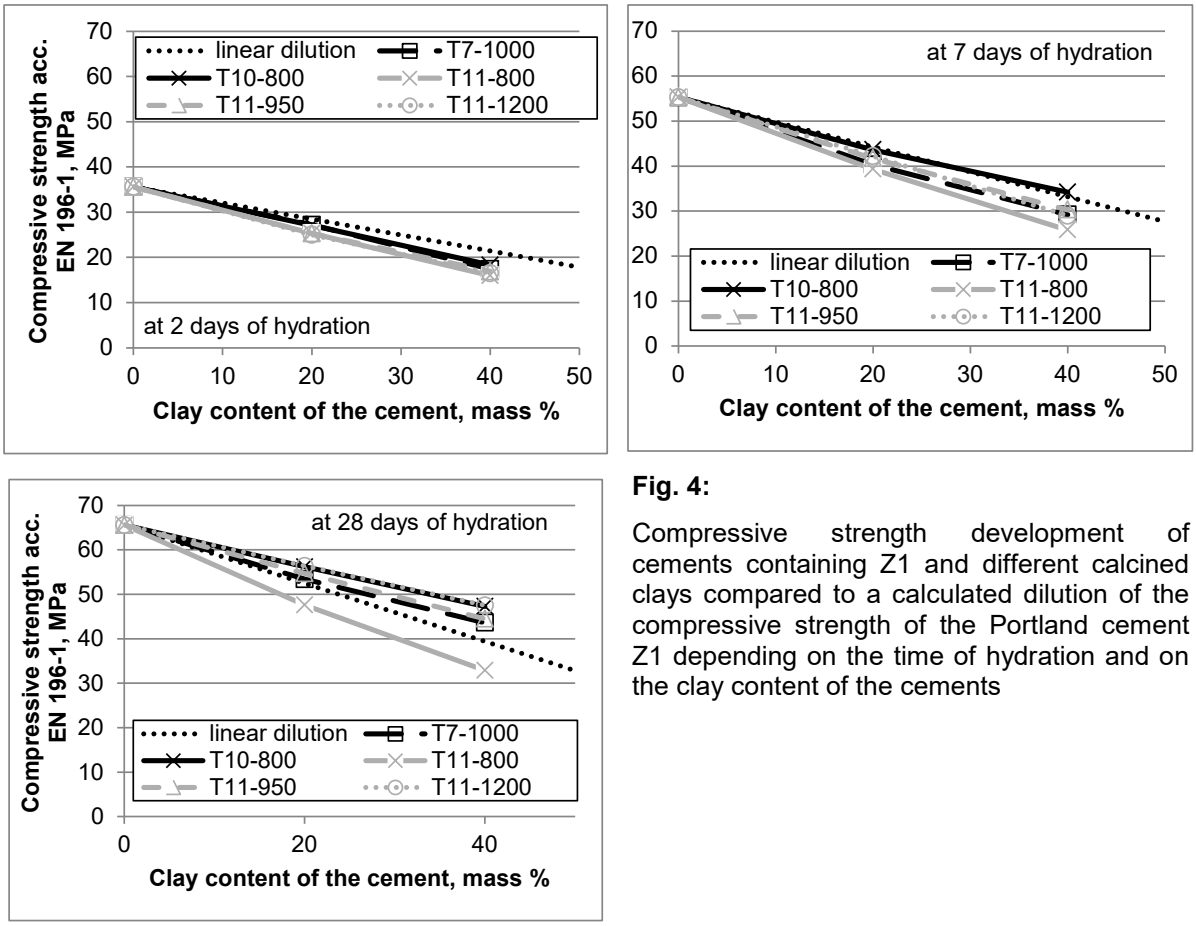


Fig. 4:

Compressive strength development of cements containing Z1 and different calcined clays compared to a calculated dilution of the compressive strength of the Portland cement Z1 depending on the time of hydration and on the clay content of the cements

Beside the described phenomena figure 4 depicts that without any further sulphate or granulometric optimization the production of cements of the strength class 52,5 N (with 20 mass % calcined clay) and of the strength class 42,5 N (with 40 mass % calcined clay) is possible.

4. Conclusions

The main conclusions derived from these investigations on different pozzolanic cements may be summarized as follows:

- With exception of one tested clay the water demand of the pozzolanic cements increased especially at high amounts of calcined clay. The influence of the kind of Portland cement on the water demand of the clay containing cements was almost negligible, but the burning temperature of the respective clay had a high influence on the specific surface of the calcined clay and therefore on the water demand of the pozzolanic cement.
- With exception of one sample all tested pozzolanic cements with 40 mass % of calcined clay passed the pozzolanicity test according to EN 196-5. This could be verified by the results of Surana's method [6].

- As expected, the compressive strength of the pozzolanic cements decreases with increasing amounts of calcined clays. The mineralogy and the calcination conditions of the clays strongly influence the availability of Si and Al for pozzolanic reactions and therefore also their strength contribution in the tested cements. Therefore calcined clays with high amounts of reactive Si and Al according to Surana [6] show also high strength contributions.
- Without further optimization with 20 mass % calcined clay cement strength classes up to 52,5 N according to EN 197-1 could be attained. With 40 mass % calcined clay the production of cements of strength class 42,5 N was possible.

Acknowledgements

The IGF project 17930 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

References

[1] Wild, S., Khatib, J., Jones, A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, CCR, 26 (1996) 1537-1544.
[2] Schulze, S. E.; Rickert, J.: Pozzolanic activity of calcined clays. In: 12th International Conference of Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues (Prag 2012). Farmington Hills: American Concrete Institute 2012 (ACI Publication SP- 289), pp. 277-287.
[3] Fernandez, R., Martirena, F., Scrivener, K. L., The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, CCR, 41 (2011) 113-122.
[4] He, C., Osbäck, B., Makovicky, E., Pozzolanic Reactions of six principal clay minerals: Activation, Reactivity assessments and technological effects, CCR, 25 (1995) 1691-1702.
[5] Pierkes, R., Schulze, S.E., Rickert, J., Optimization of cements with calcined clays as supplementary cementitious materials. In: 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concretes (Lausanne 2015).
[6] Surana, M., Joshi, S., Spectrophotometric method for estimating the reactivity of pozzolanic materials, Advances in Cement Research, 1 (1988) 238-241.
[7] Punktke, W., Grundlagen für die Matrixoptimierung und Ausführung in der Praxis, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, 1991.

Authors:

Dr. rer. nat. Simone Elisabeth Schulze simone.schulze@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert

VDZ gGmbH
Research Institute of the Cement Industry
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Witzke, T., Füllmann, T.

Influence of sample preparation of clinker on Rietveld quantification results and crystallite size

1. Introduction

It is well-known, that the sample preparation has a strong influence on quantification results, but studies on clinker are poorly available. Especially weak minerals can be easily destroyed during grinding and quantification is impossible then, but also hard materials like clinker may under gone strong changes in phase content during sample preparation with widely used industrial mill and press machines.

2. Experimental program

For the study, an industrial clinker sample with 1.74 % free lime (determined by wet chemical analysis) was used. Sample preparation was done using a Herzog milling/pressing machine at different speeds (disk mill with 750, 900, 1100, and 1500 rpm) and different milling times (30, 60, and 90 sec). All samples were measured using a CubiX3 diffractometer, with Copper radiation and X'Celerator line detector. Each sample was prepared three times. For the determination of the amorphous content an internal standard (rutile, TiO_2) was used.
The quantification of the clinker samples as well as the determination of the peak intensities, peak areas, FWHM and average crystallite size was done using HighScore Plus and RoboRiet.

3. Results and discussion

A simple comparison of the scans shows a decrease in the intensity of most of the peaks as well as changes in the intensity ratios of certain peaks, especially for alite, with harder milling conditions. A more detailed view in the range 28 - 36° 2theta with the four main alite peaks shows that the peaks are not affected in the same way, some peaks loose much more intensity than others. The strongest changes can be observed for the alite (60-6) peak at 32.2° 2theta. This peak represents the preferred orientation for alite. The decrease in peak intensity is accompanied by a broadening of the peaks (increasing FWHM). This can be explained by a decrease in the average crystallite size.
The changes in peak intensity, area and shape are reflected by the Rietveld quantification results. Significant changes in the crystalline phases up to several wt.% for the main components (Table 1) can be observed. The formation of amorphous material is not considered here, only the fractions of the crystalline material.

Preparation	Alite (%)	Belite (%)	Aluminate (%)	Ferrite (%)	Free Lime (%)
750 rpm, 30 sec	67.77	11.67	5.23	11.63	1.44
750 rpm, 60 sec	67.87	11.47	5.17	11.80	1.33
750 rpm, 90 sec	68.18	11.20	5.30	11.65	1.39
900 rpm, 30 sec	68.23	11.24	5.26	11.41	1.48
900 rpm, 60 sec	67.47	11.97	5.17	11.97	1.30
900 rpm, 90 sec	67.33	11.87	5.13	12.10	1.14
1100 rpm, 30 sec	66.73	12.07	5.33	12.07	1.32
1100 rpm, 60 sec	66.37	12.67	5.20	12.57	1.17
1100 rpm, 90 sec	66.13	12.93	5.20	12.77	1.01
1500 rpm, 30 sec	65.37	13.73	4.83	12.87	0.89
1500 rpm, 60 sec	64.40	14.33	4.67	13.13	0.70
1500 rpm, 90 sec	62.47	15.63	4.60	14.00	0.52

Table 1. Results of the Rietveld quantification of the clinker samples after different sample preparation. Only crystalline compounds calculated, amorphous content not considered.

Especially affected by the sample preparation are alite and free lime (Fig. 1 and 3), and to a lower degree also aluminate. A certain amount of these phases is destroyed, the crystallite size is now too small for diffraction (below ca. 5 nm) or the material is amorphous. For simplification, the term “amorphous” is used in this study in a sense including material with crystallite sizes too small for diffraction. When only the crystalline compounds are determined, the more resistant phases like belite and ferrite show a relative increase of the amount in the clinker (Fig. 2).

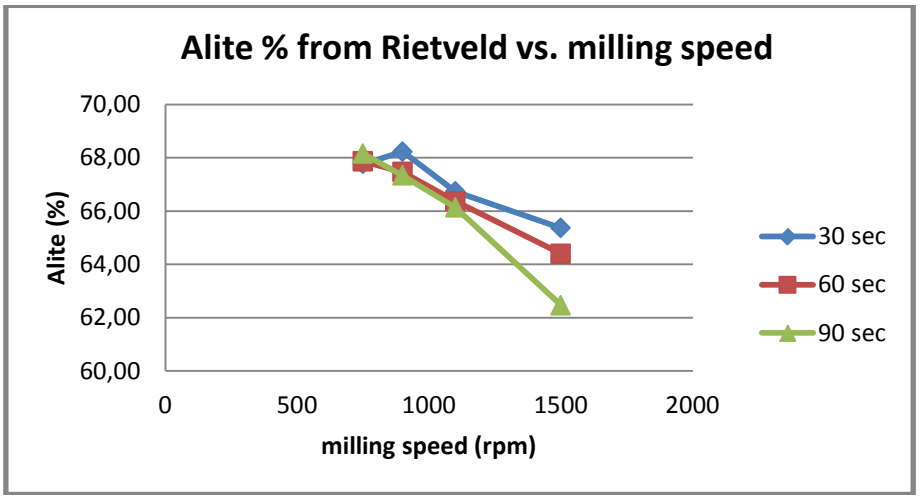


Fig. 1. Alite in wt.% in the clinker from Rietveld quantification, different milling speed and milling time

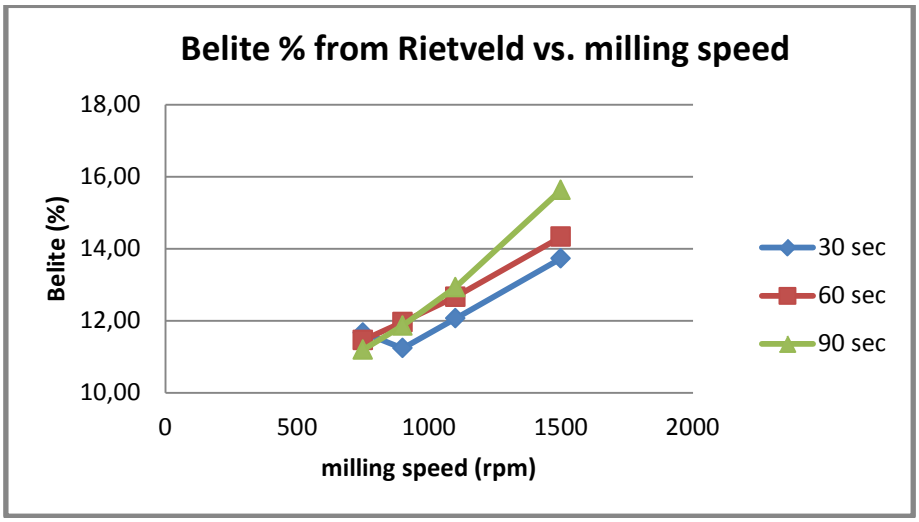


Fig. 2. Belite in wt.% in the clinker from Rietveld quantification, different milling speed and milling time

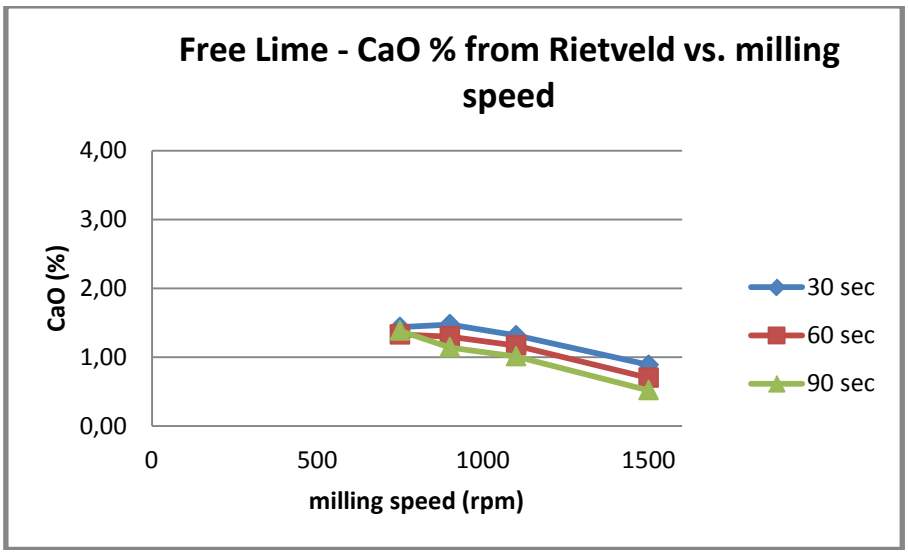


Fig. 3. Free Lime in wt.% in the clinker from Rietveld quantification, different milling speed and milling time

There is a general tendency to a decrease in peak intensities with increasing milling time and milling speed, but the clinker phases and even peaks from the same phase are affected in different ways (Table 2).
It should be noted that these peaks doesn't represent purely the given indices, there is an overlap with other small peaks from alite and other phases. The contribution of other

peaks to the alite (422) and (82-2) peak areas is < 5%, to the (60-6) peak area around 10-15 % (mainly from belite). The peak areas follow the trend of the peak intensities.

Preparation	Ferrite (200), cps	Alite (422), cps	Alite (60-6), cps	Alite (82-2), cps
750 rpm, 30 sec	14.5	97	233	127
750 rpm, 60 sec	14.6	97	231	128
750 rpm, 90 sec	14.5	95	220	124
900 rpm, 30 sec	14.7	98	229	126
900 rpm, 60 sec	15.1	91	216	121
900 rpm, 90 sec	15.2	93	208	117
1100 rpm, 30 sec	15.0	94	194	119
1100 rpm, 60 sec	15.8	85	179	111
1100 rpm, 90 sec	14.2	82	169	106
1500 rpm, 30 sec	14.7	81	145	101
1500 rpm, 60 sec	13.7	73	129	94
1500 rpm, 90 sec	12.9	69	109	83

Table 2. Peak intensities of ferrite and alite peaks after a different sample preparation.

The crystallite size was calculated in HighScore Plus using the Scherrer equation (standardless) from the peak widths after profile fitting. Additionally, for one sample also a crystallite size determination using LaB_6 as standard was done. As for the peak intensities, there is a certain influence on the calculated values from other phases due to peak overlap.
For a sample preparation 750 rpm, 30 sec., considerably differences in the average crystallite size for alite for the 3 directions were obtained (Table 3):

65 nm (422),
84 nm (60-6), and
124 nm (82-2).

After preparation at 1500 rpm, 90 sec., the average crystallite size is much smaller. The values calculated from the three directions are nearly the same and range now between 35 and 42 nm (Fig. 4). A crystallite size determination for this sample using LaB_6 as standard confirmed the values. By this method an average crystallite size of 45 nm was found for alite.
The alite crystallites are now roughly isometric or spherical. This explains the decrease in the preferred orientation with stronger milling conditions.

The calculation of the average crystallite size from the ferrite (200) peak at 12.1° 2theta confirms the previous results that ferrite is resistant against milling. The average crystallite size was found to be nearly constant from 37 nm (750 rpm, 30 sec.) to 34 nm (1500 rpm, 90 sec.).

For the free lime peak (002) at 37.4° 2theta a slight broadening was observed with more intense milling, corresponding to a reduction of the free lime average crystallite size from ca. 30 nm (750 rpm, 30 sec.) to 25 nm (1500 rpm, 90 sec.), but the free lime

peaks are too small for an accurate determination of the FWHM. Therefore, these values should be regarded only as a rough approximation.

Preparation	Alite (422), nm	Alite (60-6), nm	Alite (82-2), nm
750 rpm, 30 sec	65	84	124
750 rpm, 60 sec	65	85	109
750 rpm, 90 sec	62	84	114
900 rpm, 30 sec	64	84	109
900 rpm, 60 sec	60	82	92
900 rpm, 90 sec	60	73	94
1100 rpm, 30 sec	60	74	94
1100 rpm, 60 sec	53	64	82
1100 rpm, 90 sec	48	58	66
1500 rpm, 30 sec	48	51	63
1500 rpm, 60 sec	46	46	52
1500 rpm, 90 sec	35	37	42

Table 3. Average crystallite size (nm) of alite, calculated from different peaks, after different sample preparation.

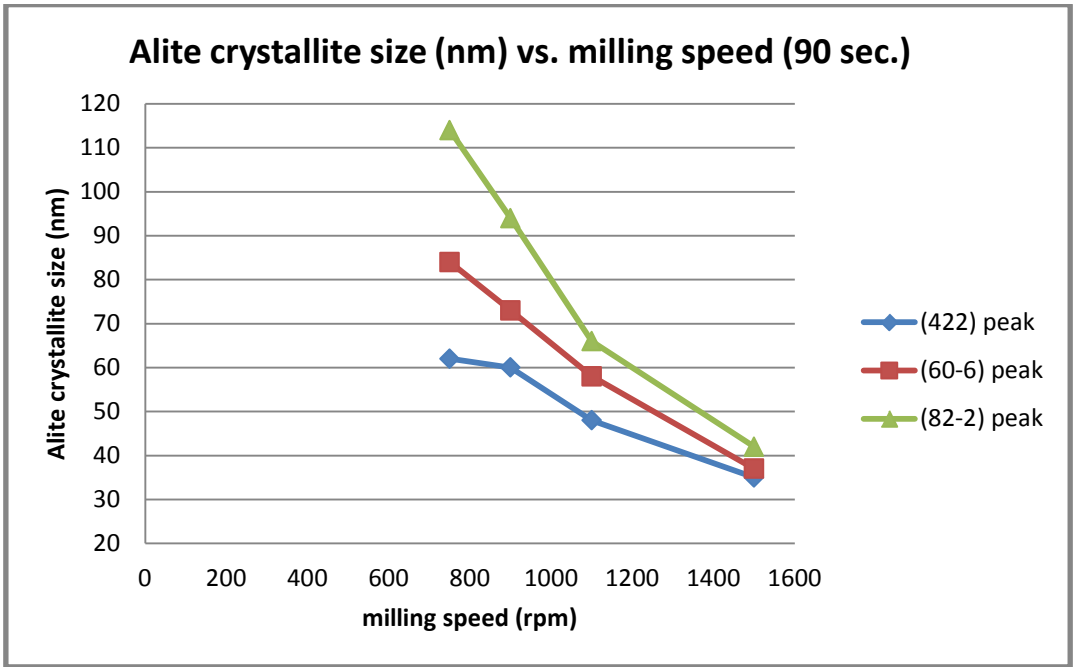


Fig. 4. Changes of the crystallite size in different directions, different milling speed, 90 sec. milling. With increasing milling speed, the crystal shape change from different sizes in different directions to an isometric shape.

The amorphous content was determined with the internal standard method. As standard was used rutile (TiO_2) powder. To avoid changes in the standard material itself, the clinker samples were milled with the Herzog MP without the standard, but not pressed. After milling, 20 % standard was added and the samples pressed with a hand press.

Four samples were studied:

preparation	**amorphous content (%)**
750 rpm, 30 sec.	below detection limit (< ca. 5 %)
900 rpm, 60 sec.	12
1500 rpm, 90 sec.	31
1500 rpm, 180 sec.	39

Table 4. Amorphous content in the clinker after different sample preparations.

With a sample preparation at 750 rpm, 30 sec. no measurable amorphous content was detected. At higher milling speeds and longer milling times, an enormous change of the phase content occurs. Beside the changes in the relative amounts of the crystalline compounds, with a preparation at 1500 rpm, 90 sec. nearly 30 % of the sample is now X-ray amorphous. This amount increases with longer milling times.

According to the amount of amorphous material and the results of the Rietveld quantification, every phase contribute to the formation of amorphous material (Table 5). The sample prepared with 750 rpm and 30 sec milling should represent a composition very close to the original clinker. A Rietveld quantification of the crystalline components after a sample preparation with 1500 rpm and 90 sec milling time shows significant changes in the composition, with a decrease or increase of some phases. Whereas the Rietveld quantification without the amorphous part calculates only relative changes, an inclusion of the amorphous part shows the real changes in the material. The amount of all crystalline phases in the clinker is reduced now, but the contribution to the formation of amorphous material is different. The main contribution is clearly from alite. Also free lime as a very weak phase is significantly reduced. The amount of belite remains nearly unchanged during the milling process.

	Preparation 750 rpm, 30 sec	**Preparation 1500 rpm, 90 sec (without amorphous)**	**Preparation 1500 rpm, 90 sec recalculated**
Alite	67.77	62.47	43.10
Belite	11.67	15.63	10.78
aluminate	5.23	4.60	3.17
Ferrite	11.63	14.00	9.66
free lime	1.44	0.52	0.36
amorphous	below detection limit		31

Table 5. Amorphous content in the clinker after different sample preparations.

In a study on particle statistics [1] during grinding (but only with two different grinding steps) the same tendencies were observed with stronger treatment: decreasing alite and aluminate content and increasing belite content in the Rietveld quantifications. The amorphous content was not determined. The differences in the Rietveld results were interpreted as particle statistics effects. It should be noted that the “crystallite sizes” in [1] refer to particle sizes observed with scanning electron microscopy and are not comparable to crystallite sizes determined in the study done here.

There is a general agreement, that clinker with high alite and low belite and small crystal sizes are easy to grind, whereas clinkers with low alite and high belite and large crystals are the most difficult to grind [2]. According to [3], alite is more brittle than belite and contains micro-cracks developed during cooling and is therefore not so resistant against grinding as the round and more plastic belite.
Other factors with an influence on the grindability are the presence of belite clusters, irregular belite morphology, crystallinity of C3A, porosity of the non-grinded clinker, interstitial phase morphology, and the presence of minor and trace elements in clinker phases [2] [4].

4. Conclusions

The sample preparation has an enormous influence on the quantification results of clinkers. The amount of the crystalline compounds can change up to several percent (absolute) with increasing milling time and/or increasing milling speed. Furthermore, X-ray amorphous material is produced.

Clinker phases are affected in a different way by the milling, depending on their hardness, cleavage and crystallite shape. Alite and free lime are more affected than other phases like belite or ferrite.
A relative decrease in the amount can be observed for alite, aluminate, and free lime, and a relative increase for belite and ferrite with increasing milling time and speed. After intense milling, the Rietveld quantification underestimates alite, aluminate, and free lime, and overestimates belite and ferrite up to several percent (absolute), if only the crystalline phase are quantified as done in the standard Rietveld refinements for clinker.

The average crystallite size as well as the shape of the alite crystallites changes during milling. Starting at 750 rpm, 30 sec. milling with alite crystals ranging in their average sizes in different directions between ca. 65 and 124 nm, after 1500 rpm, 90 sec. milling the crystallites are much smaller and now isometric with average dimensions between 35 and 42 nm. The changes of the alite crystallite shape explain the reduction of the preferred orientation with more intense milling conditions.

The main contribution to the formation amorphous material is the destruction of alite crystals, but also other minerals like aluminate, ferrite and free lime contribute to this. The amount of belite was only slightly reduced. After intense milling (1500 rpm, 90 sec.) more than 30 % of the sample is now X-ray amorphous.

For a reliable quantification, especially of minor phases in the clinker like the free lime, an optimization of the sample preparation is required.

References

[1] Mitchell, L.D.; Whitfield, P.S. & Beaudoin, J.J. (2007): The effects of particle statistics on quantitative Rietveld analysis of cement.- 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, July 8-13, 2007, p 1-12 (National Research Council Canada, NRCC-50078)

[2] Hills, L.M. (2007): Clinker Microstructure and Grindability: Updated Literaure Review.- Portland cement Association, Research and Development Information, No. 2967

[3] Viggh, E.O. (1994): Estimation of grindability of portland cement clinker.- World Cement 25, p. 44-46, 48, 66-67, and 73-74

[4] Felekoglu, B.: Tosun, K.: Baradan, B. & Altun, A. (2010): Effects of porosity and related interstitial phase morphology difference on the grindability of clinkers.- Materials and Structures 43, 179-193

Autors:

Dr. Thomas Witzke thomas.witzke@panalytical.com
and
Dr. Thomas Füllmann thomas.fuellmann@panalytical.com

PANalytical B.V.
Lelyweg 1
7602 EA Almelo
The Netherlands

Matschei, T., Schmidt, T.

Sustainable cements based on burnt oil shale, Part I: Hydration

1 Introduction

Portland composite cements can contain a variety of supplementary cementitious materials (SCM) such as slag, burnt oil shale (BOS) and limestone. Such SCM's can help to reduce impact of CO_2 for cement manufacturing and for the concrete industry. Since several years Holcim produces Portland composite cements based on burnt oil shale, limestone, slag and mixtures thereof. BOS is a processed natural material which is commonly used as a constituent in the cement industry [1]. It is known to be a reactive component with pozzolanic and hydraulic properties [2]. The investigations and calculations presented in this paper show that BOS influences and affects the physical and chemical properties of cement and finally of the concrete [3][4]. Chemically, the presence of BOS will significantly impact the hydration processes of blended cements. In comparison to other SCM's BOS is chemically very reactive [4]. At early ages an enhanced formation of ettringite was reported which is positive for initial mechanical performance. The additional formation of C-S-H at later ages helps to reduce porosity and leads to a denser microstructure [3][4]. In this paper we would like to show how synergies related to the hydration behavior of BOS-limestone and BOS-slag composite cements were used to further reduce the carbon footprint of our cement portfolio.

2 Experimental and Modelling

2.1 Materials

In the study different binders representing the hydration of typical cement compositions according to EN 197 containing BOS, ground granulated blast furnace slag (ggbfs) and limestone were studied experimentally and by means of thermodynamic modelling. The mix proportions of the studied synthetic cements are given in Table 1.

Table 1: Composition of synthetic cements based on various mineral components

Sample	EN 197 spec.	PC	BOS	Limestone	GGBFS
			[M.-%]		
PC	CEM I	100	-	-	-
PC-L	CEM II/B-L/LL	66		34	-
PC-B-L	CEM II/B-M (T-LL)	66	17	17	-
PC-S	CEM II/B-S	66	-	-	34
PC-B-S	CEM II/B-M (S-T)	66	17	-	17

Table 2: Mineralogical composition of used materials

	OPC	BOS	limestone	GGBFS
	[wt.-%]			
alite	60.7			
belite	17.5			
aluminate	4.5			
ferrite	9.2			
calcite	2.6	8.8	99	
hemihydrate	0.8			
gypsum	0.5			
anhydrite	0.9	18.0		
Na2SO4	0.9			
K2SO4	2.0			
amorphous		34.4		99
quartz		17.9		
CaOf	<1			
hematite		4.4		
muscovite		8.4		
others			1	1
Blaine [cm2/g]	3800	n.a.	6500	3500

The mineralogical and chemical compositions of the used materials are given in Tables 2 and 3. The used PC had a fineness of 3800cm^2/g. The burnt oil shale used in the synthetic cements originates from an industrial processed oil shale from Dotternhausen in Southern Germany.

Table 3: Chemical composition of used SCM's

	CaO	SiO_2	SO_3 or S^{2-}	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na2O	LOI
	[wt.-%]								
BOS	31.6	30.5	10.3	9.0	6.7	2.4	2.1	n.a.	6.2
GGBFS	38.7	36.4	0.7	9.0	0.5	10.7	1.1	0.2	1.1
Limestone	55.7	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.7	<0.1	<0.1	42.3

2.2 Experimental methods and Thermodynamic modelling

The focus of this paper is to investigate the hydration of blended cements containing BOS with help of thermodynamic modelling. In order to get a realistic picture on mineralogical changes impacting cement performance as function of time it is important to adapt the kinetic model to the experimental observations. In this paper we chose a pragmatic approach to estimate the kinetics of hydration of the investigated binder. Isothermal calorimetry (Thermometric TAM air) at 20°C was used as main experimental method of investigation. Pastes (w/b = 0.5) of the synthetic cement compositions given in Table 1 were prepared by external mixing using an IKA laboratory mixer with a mixing speed of ~500rpm. Subsequently ~4-6 g of the paste were filled in glass sample bottles, closed and placed in the calorimeter for the measurements for up to 7d.

Accompanying thermodynamic calculations were done with GEMS-PSI [5]. GEMS-PSI is a geochemical code enabling calculation of equilibrium chemistry in heterogeneous systems by minimizing the free energy of an iso-chemical system. For a good modelling outcome a self-consistent harmonized thermodynamic database needs to be applied. For cement hydrates the databases, cemdata07 and cemdata14, were developed (www.empa.ch/cemdata/ [6][7][8]). These databases contain standard state properties of cement hydrates which were implemented in the code GEMS-PSI. The applied kinetic model is based on a modified version of the Parrot-Killoh model [9] (similarly as suggested by Lothenbach [10]) fitted to match calorimetry data of the investigated binders.

3 Results and Discussion

3.1 Kinetics of hydration

3.1.1 Portland cement

With the known mineralogy of the Portland cement (Table 2) and the thermodynamic data from of the clinker phases and cement hydrates a total enthalpy of reaction was estimated to 518 J/g for the used Portland cement. With the available calorimetry data the reactive fractions of the clinker phases were adapted in order to fit the degree of reaction as measured from calorimetry assuming 100% hydration equals 518 J/g. In the next step the parameters of the Parrot-Killoh model [9] were modified to fit the approximated reactive fractions of the clinker phases. We are fully aware of the empirical nature of this approach. Nevertheless the applied methodology allowed us to get a relatively realistic description of reaction kinetics for comparison without the need of time consuming mineralogical investigations.

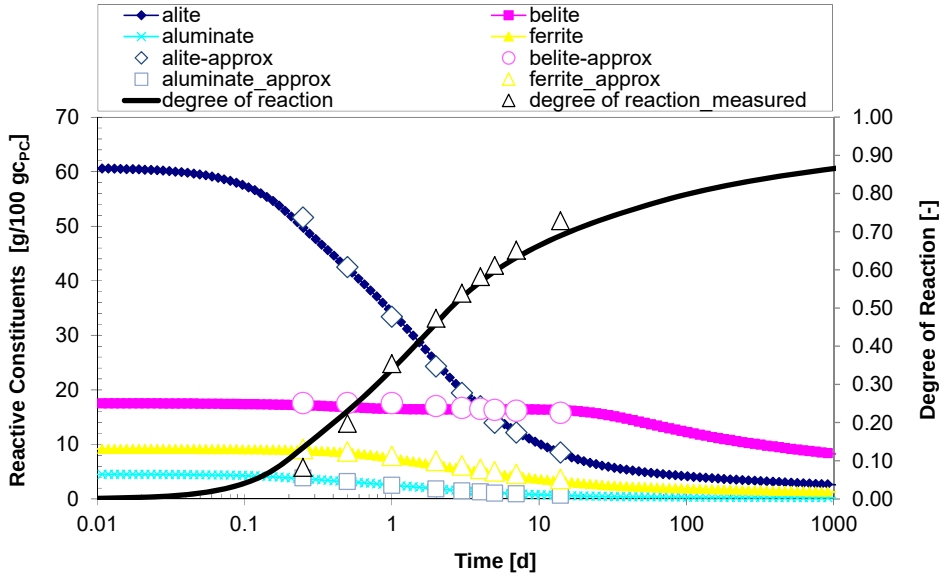


Figure 1: Kinetic model of Portland cement hydration kinetics fitted to calorimetry data and later used for thermodynamic predictions.

3.1.2 Supplementary Cementitious Materials

In comparison to other SCM's BOS has hydraulic properties, which means it will react on its own in contact with water. To allow a calibration of the kinetics of hydration a mixture of BOS and water (w/b = 0.5) was investigated by isothermal calorimetry. In a next step a kinetic model for BOS was derived. For this the following assumptions were used:

1.) Only reactive constituents such as CaO, anhydrite, calcite and the amorphous fraction of BOS were considered. Quartz, hematite and muscovite were treated as inert materials
2.) Based on the chemical composition and known mineralogy of the BOS the chemistry of the amorphous phase was estimated by using a C.I.P.W. type calculation. The amorphous part of BOS contains 35 wt.-% CaO, 40 wt.-% SiO_2, 18.7 wt.-% Al_2O_3 and 6.2 wt.-% MgO
3.) By using the constitutive enthalpy approach described in [11] the enthalpy of formation of the BOS amorphous phase was estimated to -1403 kJ/mol (whereas 1mol = 100g amorphous BOS_{glass}).
4.) Based on this and considering the known enthalpies of formation of CaO, anhydrite, calcite as well as those of the cement hydrates reactive fraction of amorphous BOS glass can be quantified as function of time by using the isothermal calorimetry data.
5.) Finally a polynomial was fitted to the estimated reactive amorphous fraction of the BOS, which serves as input function for the kinetics of BOS hydration in the later thermodynamic model as shown in Figure 2.

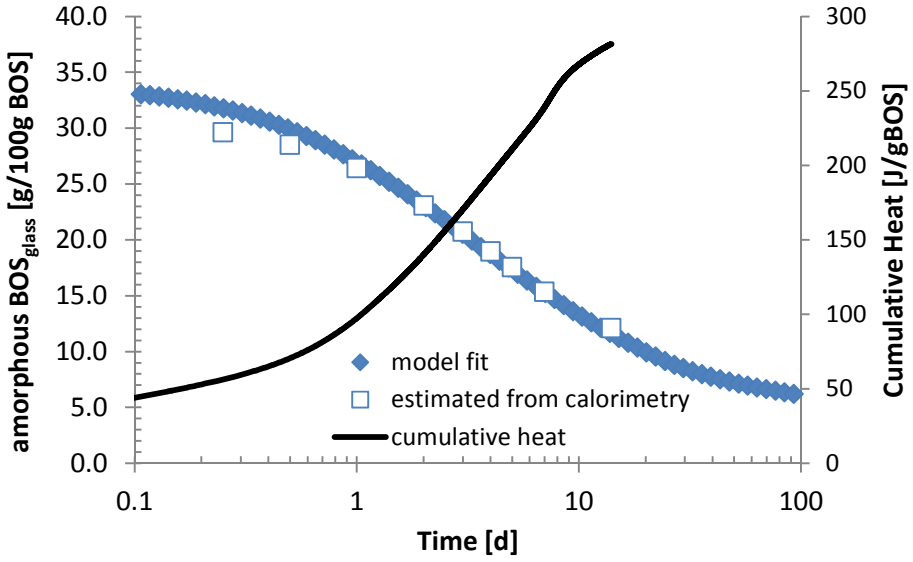


Figure 2: Kinetics of hydration of the amorphous BOS_{glass}

The hydration kinetics of the ggbfs was derived according to Kocaba et al. [12] from isothermal calorimetry by isolating the ggbfs contribution to hydration by a difference plot between the mix PC-S using 34% ggbfs and the PC mix. In contrast to Kocaba et al. [12] we did not consider any filler effect in this study. The enthalpy of formation of the used ggbfs was estimated to -1318 kJ/mol (assuming 100g slag = 1mol) with the

approach described in [11]. By using the known thermodynamic properties of the PC as well as the hydrates we estimated the total enthalpy of reaction for the slag cement (PC-S) to 590 J/g. Assuming a similar reaction behavior of PC in presence of ggbfs the contribution of the slag can be estimated as difference of the enthalpies of reaction of PC-S and PC i.e. 590 J/g minus 518 J/g x0.66 (normalized clinker factor) equals ~248J/g at 100% degree of reaction of the used ggbfs.

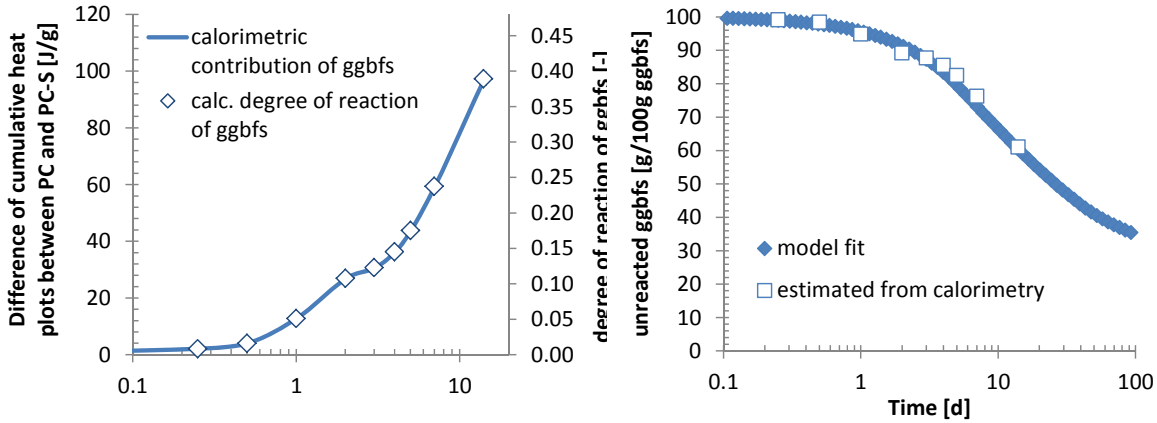


Figure 3: Kinetics of hydration of the amorphous BOS_{glass}

3.2 Hydration reactions and Volume balances

3.2.1 Portland cement

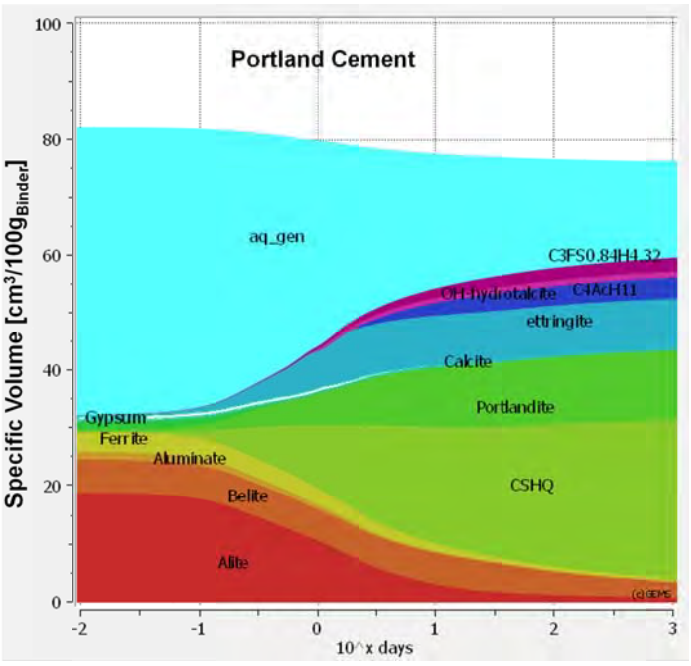


Figure 4 shows the thermodynamically predicted volume balance of Portland cement hydration at w/c ratio of 0.4 using the Portland cement hydration kinetics shown in Figure 1. As expected most of the specific solid volume is based on C-S-H, portlandite and ettringite. Due to the presence of small amounts of calcite in the OPC no conversion of ettringite to monosulfoalu-minate was observed. Small amounts of monocarboaluminate were predicted instead.

Figure 4: Predicted Volume balance of hydrated Portland cement (w/c = 0.4)

3.2.2 Impact of burnt oil shale and limestone

Figure 5 shows the impact of limestone and mixtures of BOS and limestone on the hydration reactions and the volumetric distribution of hydration phases. For simplicity we chose the kinetic model for OPC given in Figure 1 and for BOS from Figure 2 and assumed thermodynamic equilibrium with calcite at all stages of hydration. Therefore we neglected any filler and/or seeding effect due to limestone addition which may have impacted the predictions to a minor extent. Nevertheless as we wanted to investigate the overall consequences of SCM additions the calculations allow us to derive general trends which are applicable to real cement systems.

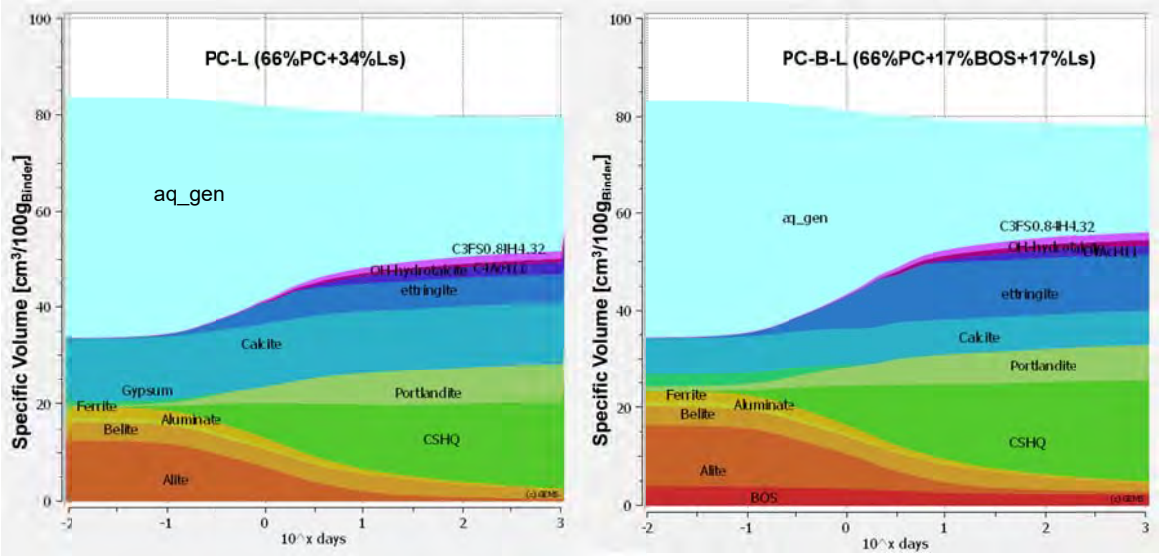


Figure 5: Predicted Volume balance of hydrated Portland limestone cement (left; CEM II/B-LL type) with a multiple blend containing limestone and BOS (right; CEM II/B-M (T-LL) type) (w/c=0.4)

As a consequence of the substitution of Portland cement by limestone as shown in Figure 5 (left) the total spacefilling significantly decreases and less water is chemically bound in hydrate phases compared to Portland cement (Figure 4). In addition due to the lower amount of available aluminate from C_3A and C_4AF in the PC-L mix no significant beneficial synergies due to an additional carboaluminate formation are expected at these high limestone substitutions. Limestone acts mainly as diluent in the system which leads to an increased total porosity as shown in Figure 6 and an expected lower mechanical performance compared to OPC assuming all other factors e.g. fineness etc. being equal.

A partial substitution of limestone by BOS similarly as in CEM II/B-M (T-LL) cements leads to a significant reduction of porosity (Figure 6). This will lead to a substantial improvement of the mechanical properties of multiple blends compared to pure limestone cements at a given clinker factor. The porosity decrease due to BOS addition can be attributed to a significantly higher volume of ettringite (Figure 7) due to the additional sulfate and alumina contents from BOS as well as a higher volume of C-S-H due to the pozzolanic reactions of BOS in the multiple blend. Especially the increased ettringite formation in the first days of hydration will positively impact the water binding capacity and thus the early strength behavior of the BOS-limestone blends.

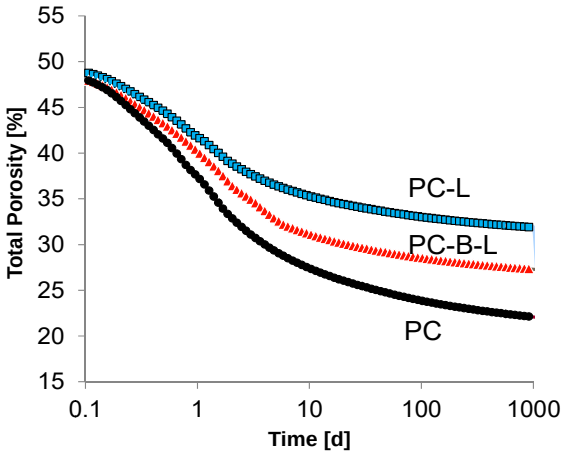


Figure 6: Predicted evolution of total porosity of PC and the influence of limestone and BOS

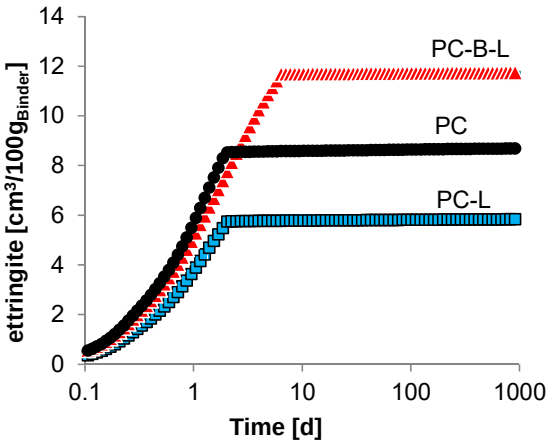


Figure 7: Predicted ettringite volume as function of binder composition

3.2.3 Impact of burnt oil shale and slag

In the following chapter we compare the modelled hydration behavior of slag cement (CEM II/B-S type with 34% GGBFS here PC-S) with a BOS-GGBFS blend (CEM II/B-M (S-T) type here PC-B-S). We chose the kinetic model for OPC given in Figure 1, for BOS from Figure 2 and for slag from Figure 3 and assumed thermodynamic equilibrium at all stages of hydration. The addition of slag significantly changes the hydrate phase assemblages and the volume balance of hydrated cements as shown in Figure 8 (left). Due to the additional MgO of the slag hydrotalcite phases are formed. A higher amount of C-S-H is observed especially at later stages of hydration (see Figure 9). In comparison to the pure slag blend the hydrated ternary blend containing BOS and slag (Figure 8 right) contains much more ettringite due to the higher amount of sulfate as intrinsic component of the BOS. This will be beneficial for enhanced water binding especially at early stages of hydration. Furthermore lower amounts of AFm phases may indicate an improved sulfate resistance of the ternary BOS-slag blends.

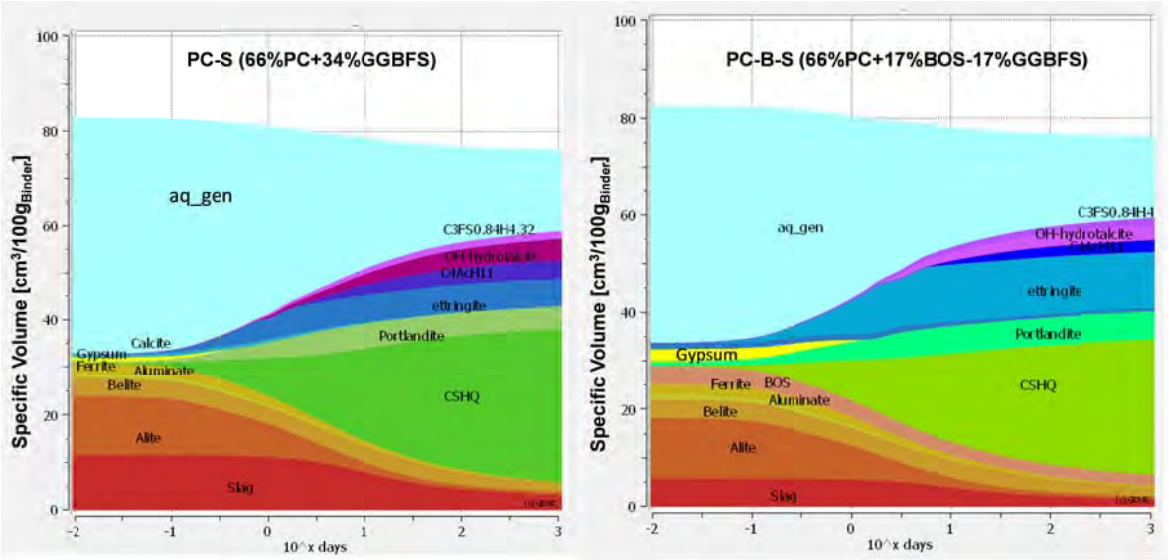


Figure 8: Predicted Volume balance of hydrated slag cement (left; CEM II/B-S type) with a multiple blend containing slag and BOS (right; CEM II/B-M (S-T) type) (w/c=0.4)

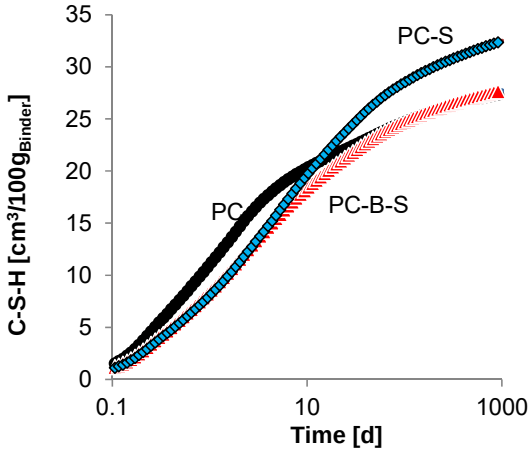


Figure 9: Predicted C-S-H volume as function of binder composition

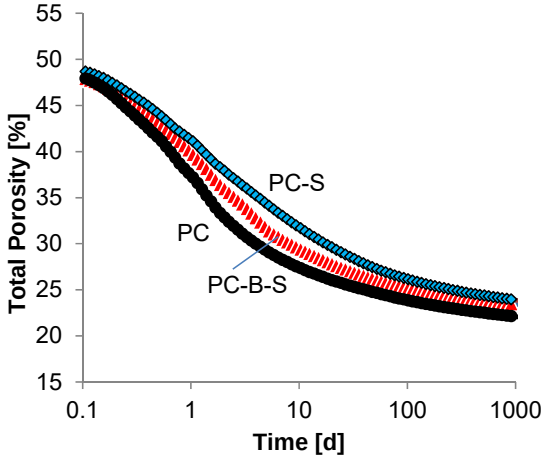


Figure 10: Predicted evolution of total porosity of PC and the influence of slag (GGBFS) and BOS

Figure 9 shows the development of C-S-H as function of time. It can be seen that compared to OPC both the binary PC-S and the ternary PC-B-S cements form significantly less C-S-H at early ages, but are able to form similar (PC-B-S) or higher (PC-S) amounts of C-S-H after 10d and later. This in principle explains the relatively poor early strength performance of binary slag blended cements since the porosity at early ages is significantly higher than of OPC. Ternary blends based on slag and BOS however have the advantage of increased amounts of ettringite forming at early ages. This significantly improves the spacefilling compared to pure binary slag cements and will lead to a denser microstructure and ultimately to an improved early performance of ternary blends containing BOS and slag.

4 Conclusions

This study investigated the hydration behavior of cements based on burnt oil shale. Cements containing BOS were successfully introduced in Switzerland and Southern Germany since they have several advantages compared to other common blended cements such as Portland limestone cement or Portland slag cements.

A comparison of Portland limestone cement (PLC) with a ternary blend based on PC, BOS and limestone shows that the substitution of limestone by BOS significantly reduces the porosity and hence the mechanical properties of these ternary composites. This is achieved by an increased water binding due to an enhanced formation of ettringite and C-S-H as consequence of the addition of oil shale. This performance increase enabled a decrease of the clinker factor of further 10% compared to a typical PLC at similar performance targets.

There are several synergies if BOS and slag are combined in a ternary blend. Compared to pure slag cement an increased formation of ettringite due to the addition of BOS will significantly improve the early age performance and leads to a denser microstructure. At later ages the hydration reactions of both BOS and slag will increase the volume of C-S-H which is beneficial for later mechanical properties as well as durability.

Finally the chosen thermodynamic approach has significantly helped to better understand the hydration behavior of BOS composite cements and is a powerful technique to analyses hydration properties relatively fast without doing extensive experimental studies.

5 References

[1] Smadi, M.M., Haddad, R.H., The use of oil shale ash in Portland cement concrete, Cement and Concrete Composite 25 (2003)

[2] Baum, H., Soroka, I., Beuter, A.,: Properties and structure of oil shale ash pastes II: Mechanical properties and structure, Cement and Concrete Research 15 (1985)

[3] Stark, J. Untersuchungen zum Hydratationsverhalten von Portland-Ölschiefer Zementen aus dem Betrieb Rohrbach Zement GmbH & Co.GK, F.A. Fingerinstitut für Baustoffkunde, Weimar (2001)

[4] Schmidt, T, Lunk, P., Scrivener K.: Portland composite cement using burned oil shale, Ibausil Band 1 (2012)

[5] Kulik, D.; Berner, U.; Curti, E.: Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code. PSI Scientific Report 2003, Vol. IV, 109-122, http://gems.web.psi.ch.

[6] Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P.: Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-$CaSO_4$-$CaCO_3$-H_2O. Cement and Concrete Research, 37, (2007), 1379-1410

[7] Lothenbach, B.; Matschei, T.; Möschner, G.; Glasser, F.P.: Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research, (2008), 38, 1-18

[8] Dilnesa B.Z., Lothenbach B., Renaudin G., Wichser A., Kulik D.: Synthesis and characterization of hydrogarnet $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$, Cement and Concrete Research 59 (2014), 96-111

[9] Parrot LJ and Killoh DC: Prediction of cement hydration in the chemistry and chemically-related properties of cement. British Ceramic Proceedings, 35, (1984), 41–53

[10] Lothenbach, B.; Winnefeld, F.: Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research,36 (2006), 209-226

[11] Conradt, R.: A proposition for an improved theoretical treatment of the corrosion of multi-component glasses. Journal of Nuclear Materials 298 (2001), 19-26

[12] Kocaba, V., Gallucci, E., Scrivener, K.L.: Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. Cement and Concrete Research 42, (2012) 511-525

Authors:

Dr. Thomas Matschei

Holcim Technology Ltd
Innovation
Product Technology
Im Schachen
CH – 5113 Holderbank

Dr. Thomas Schmidt

Holcim Switzerland
Key Account Management
Hagenholzstrasse 83
CH – 8050 Zürich

K. Wassmann[a], W. Matthes[b], P. Lunk[a], M. Baalbaki[b]
[a] Holcim Schweiz AG, Technical Expert Center, Würenlingen, Schweiz
[b] Holcim Technical Services, Innovation - Product Technology, Holderbank, Schweiz

A new shrinkage reduced cement for highly durable concrete structures

Abstract

The utilisation of conventional shrinkage reducing agents (SRA) in concrete has a major drawback, which is a significant reduction of strength development. However, when using a new, low shrink cement in combination with SRA, a high reduction of shrinkage is achieved without impairing durability and at same or even improved strength development.

Die Nutzung von Schwindreduktionsmitteln stösst unter bestimmten Bedingungen, zum Beispiel bei hohen Anforderungen an die Betonfestigkeit, an ihre Grenzen. Diese Studie zeigt, dass bei Einsatz eines neuen schwindreduzierten Zementes in Kombination mit Schwindreduktionsmitteln eine sehr hohe Schwindreduktion erreicht wird, und dies bei gleicher oder erhöhter Druckfestigkeit und vergleichbarer Dauerhaftigkeit.

1. Introduction

The suitability for use of concrete structures and elements is based on the following criteria: minimum amount of reinforcement steel, deformation, vibration and permeability. Thus, concrete shrinkage is indirectly considered, because it influences the required amount of reinforcement steel, which is given in standard specifications of concrete structures. Tight requirements on deformation and crack width of the concrete are automatically resulting in an increased minimum amount of reinforcement steel, or adequate distances for joints.

There is a trend towards increasing stages of construction and always growing requirements regarding strength development and permeability of concrete structures. On the other hand, cost and time pressure are increasing, including the cost for reinforcement steel. Thus, there is an increasing demand for low shrink concrete. This is reflected by specifications on a maximum concrete shrinkage in project announcements and calls for bids. On the other hand, also the requirements on strength development, permeability and durability are high. The typical countermeasures, such as higher cement paste volume, lead to higher shrinkage.

Conventionally, medium requirements on concrete shrinkage can be met by an optimized concrete design, including paste content, water content, adequate aggregate, by adding shrinkage reducing agent (SRA) and by adequate curing [1, 2]. By these measures, concrete shrinkage can be reduced from the conventional 0.4-0.8 mm/m down to 0.3-0.5 mm/m. However, the addition of SRA approach has a decisive drawback - the reduction of compressive strength of up to 15% [3]. Moreover, for more stringent shrinkage specifications <0.3 mm/m, the addition of SRA would not be sufficient, and other shrinkage reducing measures, including shrinkage compensating or expanding agents, have to be applied [4, 5, 6].

2. Objectives

The concrete required for a large construction project, a parking house at Zurich airport, had very stringent shrinkage specifications of max. 0.25 mm/m. At the same time, the compressive strength at 28 d should be >40 MPa. As the addition of SRA alone would not be sufficient to meet these requirements, special low shrink cements were developed. Lab concrete tests were conducted to determine the best suitable shrinkage reducing cement formulation in order to meet the concrete performance requirements regarding shrinkage and compressive strength.

3. Testing program and Methods

3.1 **Concrete properties**

The concrete tested for this construction project was class C 30/37, type C according to the Swiss norm SN EN 206-1. Further details on the concrete requirements are summarized in Table 1.

This concrete design was tested using two cements, a CEM II/B-M (T-LL) 42.5N and a CEM II/B-M (V-LL) 32.5R. From these cements the best regarding strength development, shrinkage reduction and durability would be selected. The plasticizer used was a PCE-based product, which was especially developed for this specific construction project.

The performance of these two reference concretes was compared with that of concretes made with shrinkage reduced cements plus SRA. In series I two shrinkage reduced cements were developed based on CEM II/B-M (V-LL) with changing amounts of expanding agent. In series II, one shrinkage reduced cement based on CEM II/B-M (T-LL) was tested (Table 2).

Tab. 1: Requirements of the concrete for the Zurich construction project

Strength class	Exposure class	Max. particle size D_{max}, mm	Chloride, %	Consi-stency	Additional requirements
C 30/37	XC4, XD1, XF1	32	0.10	F3	Shrinkage ε_{cs}< 0.25 mm/m at 91d acc. to SIA 262/1 pumpable

3.2 **Testing methods**

Every concrete formulation was tested regarding

- Fresh concrete properties (temperature, flow, density, air content)
- Shrinkage and early shrinkage
- Compressive strength (1, 7, 28, 56 days)
- Durability (carbonation depth, gas permeability)

Tab. 2: Composition and labelling of the concretes for the shrinkage tests

		Series I			Series II	
		Ref. V-LL	V-LL/ SRZ 1	V-LL/ SRZ 2	Ref. T-LL	T-LL/ SRZ 1
Cement						
CEM II/B-M(V-LL) 32,5R	kg/m^3	323				
CEM II/B-M(V-LL) 32,5R –**SRZ* 1**			323			
CEM II/B-M(V-LL) 32,5R –**SRZ* 2**				323		
CEM II/B-M(T-LL) 42,5N					323	
CEM II/B-M(T-LL) 42,5N -**SRZ* 1**						323
Admixtures						
Superplasticizer	M.-%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
shrinkage reducing agent	M.-%		1.0	1.0	1.0	1.0
Coarse aggregate A/B 32	kg/m^3	ca. 1915				
Water	l/m^3	165				
Air	l/m^3	15				
Water/cement		0.48				

** SRZ - Shrinkage reduced cement*

The shrinkage tests were done according to the Swiss norm SIA 262/1 Annex F [7]. The shrinkage is tested using two unreinforced 120x120x360 mm concrete prisms (Fig. 1). After 24 +/- 1h curing at 20°C and 100% RH, the samples were demoulded. The length change is measured between metallic pieces, which are glued onto the prisms. The first reading is taken after demoulding. Then the samples are stored at 20+/- 1°C and 70 +/-5% RH. The length change is measured after 3, 7, 14, 28, and 91 days.

Fig. 1: Moulds and concrete prisms for strength testing according to SIA 262/1, Annex F

As SIA 262/1, Annex F detects only the length changes after 24h, an additional method was applied, the shrinkage trough according to ÖNORM B 3329 [8]. This method is suitable to detect the early shrinkage right after placing of the concrete.

Per concrete formulation a double measurement was made. Two 100x60x1000 mm trenches, which were laid out with plastic foil, were filled with concrete, which was then also covered with plastic (Fig. 2). The trenches were stored until end of the measurement at 48h at 20°C and 70% RH. After 24 h the plastic cover was removed.

Fig. 2: Empty and filled shrinkage troughs according to ÖNORM B 3329

The compressive strength of the concretes was tested according to SN EN 12390-3. Selected durability tests comprised oxygen permeability according to RILEM TC 116-PCD [9] and rapid carbonation according to SIA 262/1, Annex I [10].

4. Results and discussion

4.1 **Fresh concrete properties and compressive strength**

All concretes contained 1% superplasticizer. For both cement types, the flow of the reference and low shrink concretes were comparable (Table 3). The air content was usually between 1.5 and 2.6%.

Tab. 3: Consistency, air content and Compressive strength.

	Flow 5 min [mm]	Air volume 5 min [%]	f_{cw},1d [N/mm^2]	f_{cw},7d [N/mm^2]	f_{cw},28d [N/mm^2]	f_{cw},56d [N/mm^2]
Ref. V-LL	530	2.1	11.7	31.3	37.1	40.4
V-LL/SRZ_1	460	1.5	12.7	31.6	38.0	43.5
V-LL/SRZ_2	550	1.5	10.5	31.2	37.6	43.3
Ref. T-LL	460	2.6	14.3	31.3	35.4	40.3
T-LL/SRZ_1	440	2.4	15.6	36.0	40.8	43.5

The compressive strength data show, that in contrast to using SRA alone, the use of low shrink cement plus SRA does not result in a reduction of compressive strength. On the contrary, especially for the CEM II/B-M (T-LL) concrete early and late strength were increased by up to 15%. Considering the strength requirements for the project, the CEM II/B-M (T-LL) would be the preferred cement over CEM II/B-M (V-LL). Strength can be further increased by reducing the w/c.

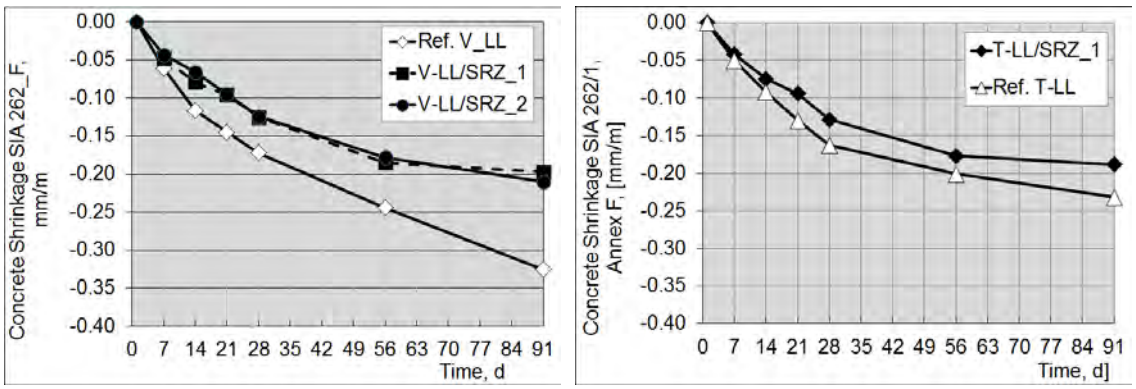
4.2 **Shrinkage**

The shrinkage results according to SIA allow a very good assessment of the effectiveness of SRA, which are reducing the drying shrinkage due to a reduction of the surface tension of the water within the concrete. During progressive hydration pore water is consumed and in the pores water menisci form. Especially for small pores the surface tension of the water of the menisci creates a contracting force. SRAs reduce this force by reducing the surface tension of the water.

The reference concrete with CEM II/B-M (T-LL) just meets the shrinkage specification (Fig. 3). Still, the shrinkage reduced version shows a reduction of shrinkage from -0.24 mm/m to -0.18 mm/m at 91 d.

The reference concrete with CEM II/B-M (V-LL) does not meet the maximum shrinkage requirement of 0.25 mm/m at 91 d. In contrast, both shrinkage reduced cement concretes CEM II/B-M (V-LL) SRZ 1 and SRZ 2 met the requirement and showed similar readings in the SIA test. Length changes at early age such as expansion or shrinkage of rapid hardening and thus rapidly shrinking concretes cannot be assessed by this method.

Fig. 3: Shrinkage according to SIA 262/1, Annex F on concrete with CEM II/B-M(V-LL) 32.5 R and two shrinkage reduced cements, SRZ 1 and SRZ 2, and with CEM II/B-M(T-LL) 42.5 N and one shrinkage reduced cement, SRZ 1.



Thus, early length changes before 24 h were assessed with the shrinkage trough (Fig. 4). The reference concretes with CEM II/B-M (V-LL) and (T-LL) showed no significant length change during the first 24 h. The shrinkage reduced cement concretes with CEM II/B-M (V-LL) expanded until 0.1 and 0.25 mm/m respectively. This expansion occurred essentially in the first 20 hours. Concrete with shrinkage reduced CEM II/B-M (T-LL) expanded to ~0.33 mm/m.

Combining the 24h readings from the shrinkage trough with the SIA shrinkage tests (Fig. 5), the total shrinkage of the concretes becomes visible. The reference concretes have a shrinkage of > -0.3 mm/m based on CEM II/B-M (V-LL) and -0.2 mm/m based on CEM II/B-M (T-LL). The shrinkage reduced cements with the formulation SRZ 1 showed in concrete a length change of +0.1+/- 0.05 mm/m at 91d. The formulation SRZ 2 showed a lower shrinkage reduction. This shows, that the final concrete shrinkage can be designed and controlled via the design of the shrinkage reduced cements.

Fig. 4: Shrinkage of concrete with CEM II/B-M(V-LL) 32.5 R and CEM II/B-M(T-LL) 42.5 N and their shrinkage reduced versions according to shrinkage trough, ÖNORM B 3329.

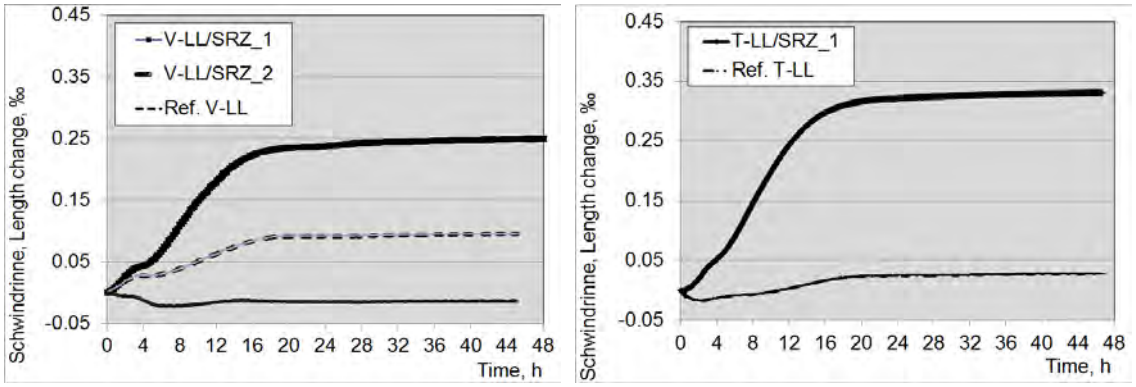
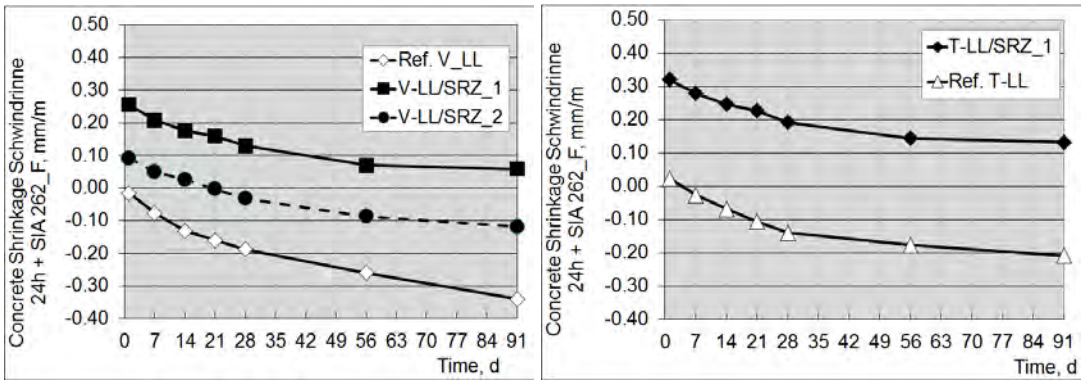


Fig. 5: Shrinkage of concrete with CEM II/B-M(V-LL) 32.5 R and CEM II/B-M(T-LL) 42.5 N and their shrinkage reduced versions, combining the results of the shrinkage trough and shrinkage according to SIA 262/1



4.3 Durability tests

For construction above ground the concrete durability is evaluated based on carbonation resistance. This is tested with a rapid test according to SIA 262/1, Annex I. For a service life of 50 years the carbonation coefficient K_N should be at maximum 5.0 mm/$a^{1/2}$, according to SN EN 206-1. Both reference concretes meet this requirement with the CEM II/B-M (T-LL) concrete having a superior performance (Table 4). The use of shrinkage reduced cements did not affect that carbonation resistance significantly, it even improved it.

Tab. 4: Results of selected concrete durability tests.

	Carbonation coefficient K_N	O_2 Permeability coefficient kO, [10^{-16} m^2]	
	[mm/$a^{1/2}$]	28 d	91 d
Ref. V-LL	4.47	0.092	0.057
V-LL/SRZ_1	4.08	0.140	0.077
V-LL/SRZ_2	4.66	0.239	0.096
Ref. T-LL	3.77	0.091	0.051
T-LL/SRZ_1	2.79	0.071	na

Also oxygen permeability of the reference and shrinkage reduced concretes was essentially comparable. Coefficients kO < 0.1*10^{-16} m^2 indicate very low concrete gas permeability, values between 0.1 and 0.5*10^{-16} m^2 indicate low permeability. Due to increasing maturity with time, the oxygen permeability gradually decreases with time.

4. Summary and Outlook

In the frame of this study a new concept was elaborated, which allows to produce low shrink concretes based on the use of a shrinkage reduced cement and a commercial SRA. Laboratory concrete tests, which were connected to a construction project, have shown, that the requirements for the concrete in terms of shrinkage and strength development were met best, when a shrinkage reduced cement (SRZ 1) based on CEM II/B-M (T-LL) cement was used.

The combination of the SIA 262/1 standard method, which detects concrete shrinkage as of 24h, with the shrinkage trough according to ÖNORM B 3329:2009 enables a full assessment of concrete length changes - from the moment of placing the fresh concrete onwards.

In contrast to the addition of SRA alone, the compressive strength development of concrete with shrinkage reduced cement did not suffer, but could even be increased by up to 15%. For the project, the w/c of the concrete can be now further decreased to ensure a compressive strength at 28d above 42 MPa, but still meet the shrinkage requirement.

References

[1] Lura, P, Leemann, A.: Frühschwinden in Beton, cemsuisse-Projekt 200901, 2010

[2] Leemann, A., Hoffmann, C.: Trockenschwinden von Beton, cemsuisse project 200808, 2009

[3 Folliard, K.J. and Berke, N.S. : Properties of high-performance concrete containing shrinkage-reducing admixture, Cement and Concrete Research, Vol 27, No 9, pp 1357-1364, 1997

[4] Brianza, Marco: Schwindkompensierter Beton, SIA, 1989

[5] Collepardi, M, Borsoi, A., Collepardi, S., Ogoumah Olagot, J.J., Troli, R.: Effects of shrinkage reducing admixture in shrinkage compensation concrete under non-wet curing conditions, Cement & Concrete Composites 27, 2005

[6] ACI 223-98 Standard Practice for the use of Shrinkage-Compensating Concrete

[7] SN EN 262-1: Betonbau – Ergänzende Festlegungen, SIA 262:2013, Anh.F, Schwinden und Kriechen

[8] ÖNORM B 3329:2009-06-01; Vergussmörtel - Anforderungen und Prüfmethoden

[9] RILEM TC 116-PCD, "Recommendations: Tests for Gas Permeability of Concrete", Materials and Structures, v. 32, April 1999, pp. 174-178.

[10] SN EN 262-1: Betonbau – Ergänzende Festlegungen, SIA 262:2013, Anh. I.

Contacts:

Kerstin Wassmann
Dipl.-Ing.
Technical Expert Center
Zementweg 1
CH-5303 Würenlingen
kerstin.wassmann@holcim.com

Winnie Matthes
Dr. sc. techn. ETH
Holcim Technology Ltd.,
Schachen
CH-5113 Holderbank
winnie.matthes@holcim.com

Giergiczny Z., Batog M., Synowiec K.

Cement containing slag as an effective binder in prefabrication

Abstract

Production of precast concrete requires the use of appropriate materials and manufacturing technology to ensure the proposed technical features/properties and performance. The proper selection of cement production technology is considered the most significant technological factor which affects both the technical characteristics of precast concrete and the costs of their manufacture.
Increasingly used in precast industry are Portland cements with mineral additives CEM II and slag cements CEM III, especially those produced in the higher strength classes, i.e. 42,5 and 52,5 characterized by a rapid increase of early strength, high standard strength, and high heat of hydration. Improved durability of precast elements (when slag cement CEM III is used) and better workability of the concrete mix are also achieved. What is more, cements containing granulated blast furnace slag are also characterized by a lighter colour, which is important especially when making coloured precast concrete.

1. Introduction

Environmental Policy of the European Union (reduction of greenhouse gases emission, especially CO_2) has become an inspiration for new developments focused on energy and non-renewable resources savings in mineral binder production. One of the development direction is production and application of cements with non-clinker constituents CEM II ÷ CEM V. Portland cements with mineral additives CEM II and slag cements CEM III especially those produced in the higher strength classes, i.e. 42,5 and 52,5 [1] are used in precast construction more frequently compared with Portland cements CEM I.
Indisputable, confirmed by numerous scientific works and many concrete structures observations is the fact that modern Portland-slag cements CEM II/A,B-S and slag cements CEM III/A,B have a number of advantageous properties in comparison to the Portland cement CEM I. This is the result of the granulated blast furnace slag reactivity and its influence on properties of cement composites. The essential characteristics of slag cements include in practical terms: low heat of hydration, high resistance against chemical corrosion, strength increase in the later stages of hardening (over 28 days), good workability of fresh concrete and its maintaining in longer period of time, very good strength development after applying low-pressure heat treatment.
Production of precast concrete requires the use of appropriate materials and manufacturing technology to ensure the desired technical characteristics and performance. The proper selection of the adopted production technology is an essential technological operation, which largely outlines, both the technical characteristics of precast (concrete) and the costs of their manufacture.
Hereby paper presents the guidelines which should be considered while selecting the cement for the production of precast construction, as well as the properties of selected cements, which, according to the author, can be used in precast concrete.

2. The selection criteria and properties of cement for the production of precast concrete

Cement used in precast concrete and elements (paving stones, curbs, cement tiles) ought to be characterized by high early strength, which allows for rapid rotation of forms or beds and the proper storage and palletizing (prefabrication fine elements).
The technical literature on the production of precast elements stand out of the following [2]:

- strength to provide a secure disassembling of the element without the damage and its transport to the site of maturing,
- storage strength, being able to arrange the elements in the stack (it should be about 50% of the 28 day's strength - R_{28}),
- assembly strength, allowing the transport to the place of placement and the construction assembly (it amounts from 70 to 100% R_{28}).

Precast elements, including building materials produced in the vibropressed technology (pavement blocks, curbs, edging, etc.), should perform the following levels of strength:

- compressive strength after 16-24 hours - about 15 - 20 MPa (possible palletizing),
- compressive strength after 7 days - approx. 25 - 45 MPa (possible developed construction)
- standard strength after 28 days - more than 50 ÷ 60 MPa.

One way to meet these technological and quality requirements provided for precast elements is the proper design of concrete mixture, especially the right selection of cement.
Most desired properties of the elements, in their early period, are achieved by:

- the use of cement with high early strength (42,5 ; 52,5),
- the use of plasticizing chemical admixtures (lower w/c ratio),
- accelerating the hardening process of cement through the use of chemical admixtures (especially important at lower temperatures),
- the use of heat treatment of concrete (infusing low pressure, heating concrete, etc.)

Cements of recommended strength classes (42,5; 52,5) characterize with rapid growth of initial strength (especially cements with a certain level of early strength R), high final strength, and high heat of hydration. It is significant that, in the case of composite Portland cement CEM II, or slag cement CEM III, the increased stability (resistance to chemical attack [8]) of precast elements and better workability of the concrete are also achieved. Moreover, cements containing granulated blast furnace slag are characterized by a lighter colour (Fig. 1), which is important when making coloured precast concrete elements.

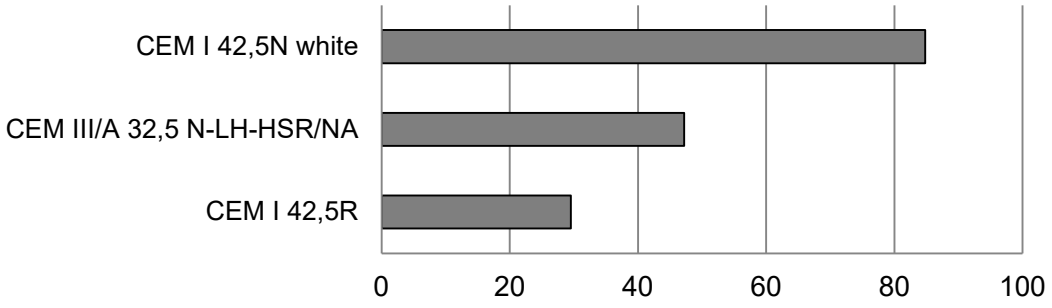


Fig. 1. The degree of whiteness of grey cements in comparison to white cement.

3. Cements containing slag in precast concrete

Properties of cements containing ground granulated blast furnace slag depend on GGBFS content and fineness (GGBFS and/or cement). Fig. 2 demonstrates the setting times of Portland cements CEM I, cements CEM II and CEM III of 42,5 and 52,5 strength classes, while fig. 3 shows the rate of early strength growth of produced standard mortars.

The fastest dynamics of early strength development of Portland cements CEM I 52,5R and CEM I 42,5R as well as Portland-slag cement CEM II/A-S 52,5N is clearly visible. High heat of hydration of these cements (fig.4), makes their application particularly useful in the period of low temperatures (autumn - winter - early spring). The attention should also be focused on fact that early strength of Portland-slag cement CEM II/A-S 52,5N is similar to that of Portland cement CEM I 42,5 R. The lowest dynamics of strength development in the initial period is performed by slag cement CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA.

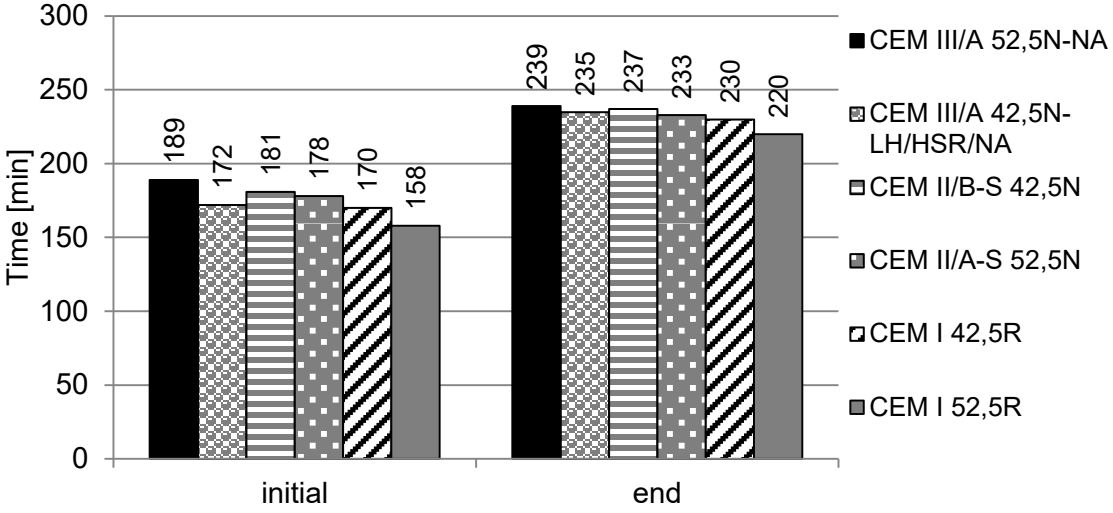


Fig. 2. Cement setting time

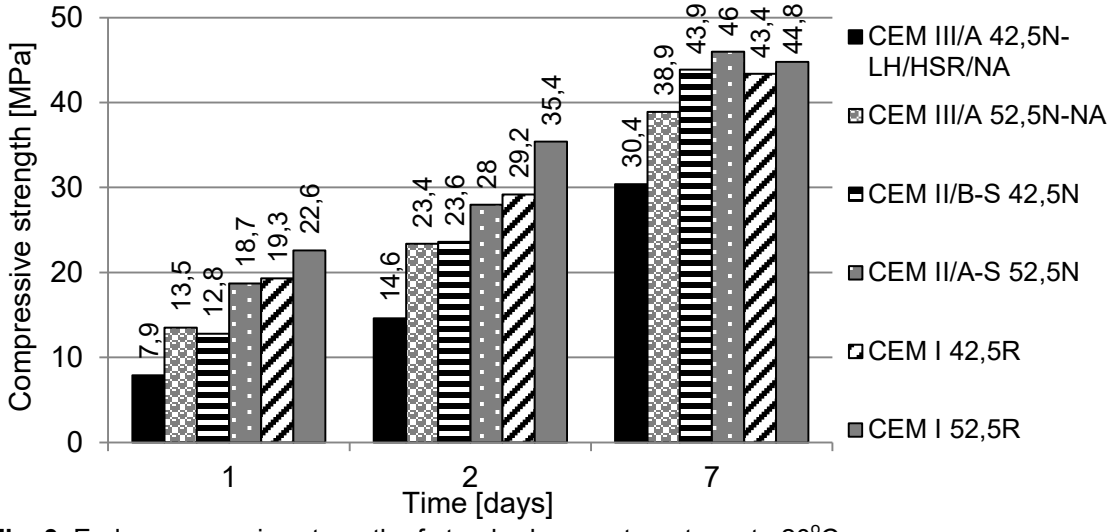


Fig. 3. Early compressive strength of standard cement mortars at +20^{o}C

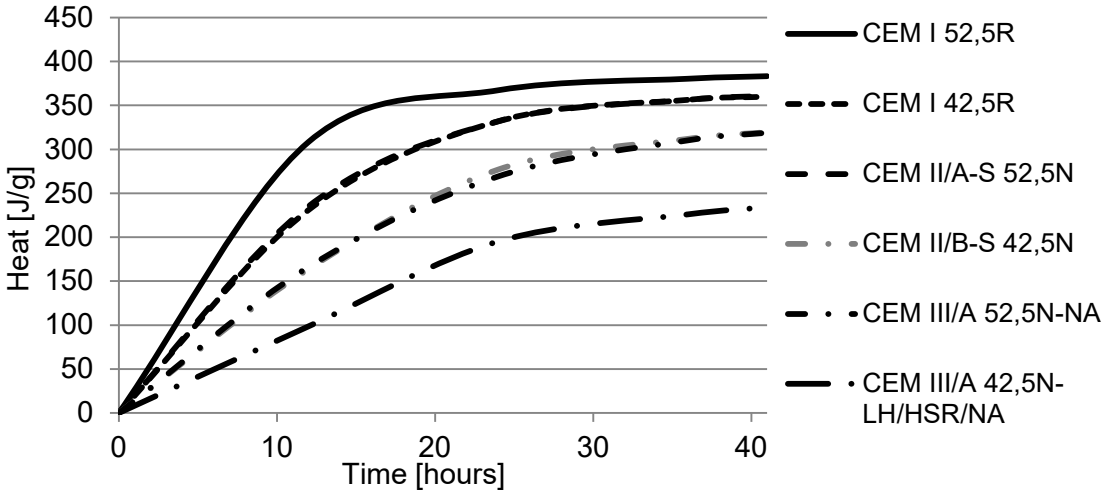


Fig. 4. Cement hydration heat

Strength development of cements containing GGBFS, beside composition, depend on temperature and water/cement-ratio. Inconvenience, such a low early strength of cements with slag addition can be compensated by heat treatment and/or effective decrease of w/c-ratio by application of the newest generation chemical admixtures (superplasticizers), see table 1. This enables application of those cements in wide range of precast production processes (from small to large scale elements).

Tab. 1.
Compressive strength of standard cement mortars with different w/c-ratio

Cement type	w/c	Compressive strength [MPa]			
		1 day	2 days	7 days	28 days
CEM II/A-S 52,5N	0,5	16,6	26,8	44,6	58,2
	0,4	30,7	45,8	65,1	78,8
	0,3	37,0	59,3	80,0	95,1
CEM II/B-S 42,5N	0,5	12,8	23,6	43,9	61,3
	0,4	24,9	43,0	70,7	91,2
	0,3	26,7	49,1	78,9	95,3
CEM III/A 42,5N-LH/HSR/NA	0,5	6,4	15,3	29,7	56,3
	0,4	15,1	26,8	51,4	81,3
	0,3	18,1	39,1	67,1	96,5
CEM III/A 52,5N-NA	0,5	17,5	26,8	44,8	65,9
	0,4	31,8	46,8	69,4	94,0
	0,3	41,4	57,6	83,8	103,6

Raising the temperature of the curing process to 38˚C significantly accelerates the hardening process of cement mortars, particularly those made of cements containing granulated blast furnace slag (Fig. 5). In such conditions, the use of slag cement CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA and CEM III/A 52,5N-NA is technologically and economically justified. Heat treatment application during production of precast elements also promote usage of slag cements. An example is the production of vibropressed pavement block applying the VAPORE process (accelerated carbonation and aging).
VAPORE technology is a combination of low pressure infusion with accelerated process of concrete carbonation. This process is carried out in chambers in temperature of 45° C, humidity of 85% and high carbon dioxide concentration. It ensures obtaining, after 24 hours of setting, concrete strength at the level of 70% of the designed strength (R_{28}). In addition, the increased content of carbon dioxide in setting

chambers accelerates the transition process of calcium hydroxide $Ca(OH)_2$, into calcium carbonate $CaCO_3$, resulting in:

- improved permeability of the concrete outer layer by reducing the size of the capillary,
- subsurface increase of concrete strength,
- a significant reduction of the surface so-called "carbonate efflorescence".

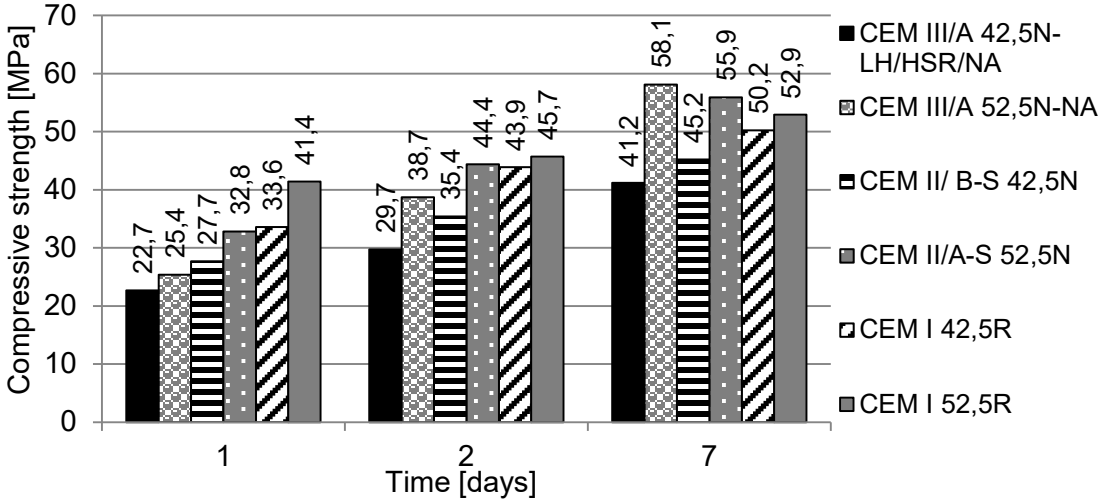


Fig. 5. Compressive strength of standard cement mortars at +38°C

Concretes made of slag cement CEM III/A 42,5N–LH/HSR/NA and CEM III/A 52,5N–NA present lower tendency to carbonate efflorescence appearance, which is an essential issue from the esthetical point of view [A]. This is an effect of a lower content of the silicate phases (C_3S, C_2S), in cement composition and a lower porosity and permeability of hardened concrete. Changes in the hardening concrete structure are caused by the fact that the active components of granulated blast furnace slag react with $Ca(OH)_2$ derived from the cement silicate phase hydration. The resulting C-S-H phase (calcium silicate hydrates), as the reaction product, is form of a gel with low relation of CaO to SiO_2 (C/S). Therefore pore structure has changed. Increasing the amount of very small gel pores (liquid-sealed), and the amount of the capillary pores, which are responsible for the transport of water from outside to inside of the concrete, is reduced.

Compressive strength in standard period (R_{28}) of Portland-slag cement CEM II/A-S 52,5N and slag cement CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA as well as CEM III/A 52,5N-NA is comparable to, or higher than the strength of Portland cement CEM I, while in later periods the increase of strength of slag cements is still observed at higher range (fig. 6).

Strength development of mortars and concretes in longer periods of hardening is associated with the formation of dense concrete structure, which ensures higher durability for constructions, even after many years of service. These effects are particularly evident in the application of slag cement CEM III/A 42,5N–LH/HSR/NA or CEM III/A 52,5N–NA. For this reason, in the case of precast elements exposed to aggressive environmental influences (i.e. components of tanks in sewage treatment plants, the elements of maritime wharves, paving slabs, pavement blocks, etc.) it is advisable to use CEM III/A 42,5 N–LH/HSR/NA or CEM III/A 52,5N–NA. Precast elements properly produced with the use of those cements, characterize by a low permeability, high tightness and increased resistance to chemically aggressive

environment [3-6].
The value of the water-cement ratio (w/c) is an essential factor influencing the properties of hardened concrete. Fig. 7 and 8 show the effect of w/c on the compressive strength of concrete after 2 and 28 days of setting. Concrete was made with different cements but cement content in the concrete composition was constant at 350 kg/m^3. One of the methods to obtain high quality precast concrete elements is the design of the concrete mixture with a low w/c ratio (it is necessary to apply the effective water reducing chemical admixtures) and the creation of appropriate curing conditions.

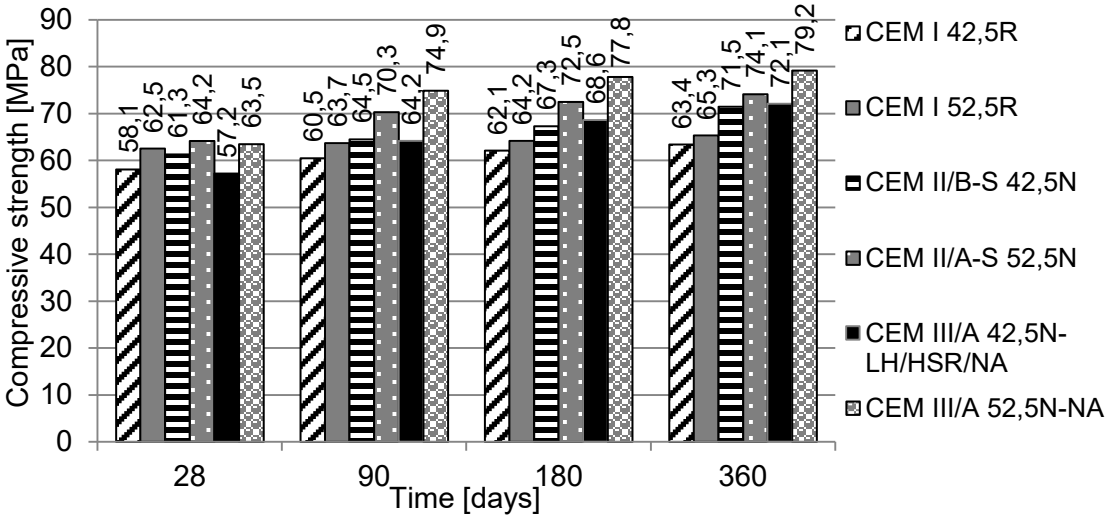


Fig. 6. Compressive strength of standard cement mortars after 28 days and longer times of hardening at +20°C

Very important for the quality (aesthetics) of precast elements is properly conducted curing process. In the case of heat treatment, precast elements require virtually no additional curing actions and after the treatment process are directly transported to the warehouse of finished products. In case of the production of elements not subjected to heat treatment, it necessary to ensure optimal heat and moisture conditions for the hardening concrete. Activities related to curing support the process of cement hydration and prevent drying shrinkage (especially the parts with large surfaces, i.e. slabs, walls, etc.). Depending on the technical possibilities, the use of appropriate curing methods is required, for example spraying the elements with water, putting the elements inside rooms with high humidity or use the outer coatings.

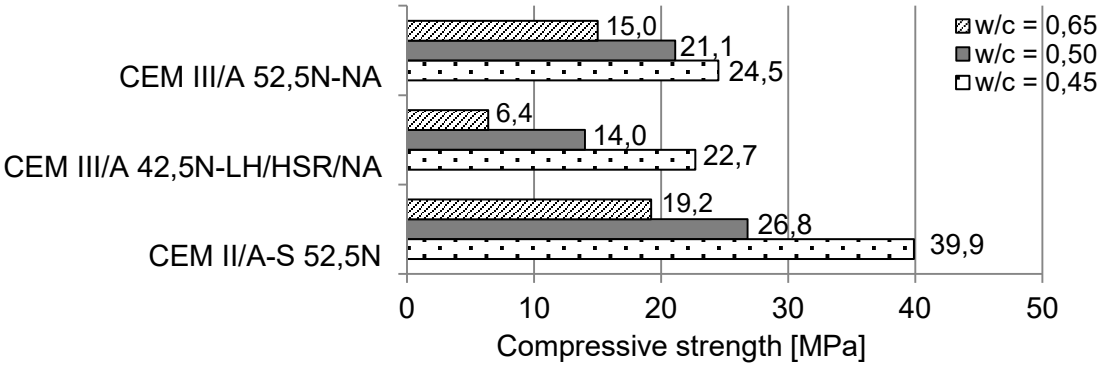


Fig. 7. The influence of w/c ratio on compressive strength after 2 days

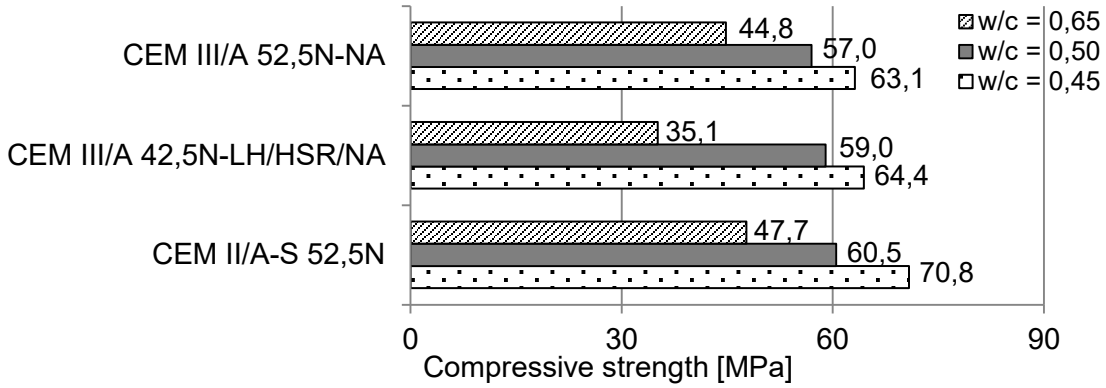


Fig. 8. The influence of w/c ratio on compressive strength after 28 days

5. Application of cements containing slag in precast production

The Portland-slag cement CEM II/A-S 52,5N as a concrete component for production of cover plates was used (fig. 9). The amount of cement in concrete recipe was 350 kg/m^3. The concrete should fulfil following requirements: slump-flow value of 60-65 cm, properly self-deaerating and not showing segregation of the components and the effect of water excess (bleeding), strength class C40/50 and the early strength (after 1 day) should be above 20 MPa. The test results from production quality control of these elements are presented in table 2.

Fig. 9. Cover plate 1200 mm - view and dimensions

Tab. 2.
Properties of the concrete mixture

Property		**Results**
Slump-flow	after mixing	68 cm
	after 45 minutes	65 cm
Flow speed		8 sec
Air content		2,2%
Temperature of concrete mixture		22,3 ^{O}C
Compressive strength: - after 1 day - after 7 days - after 28 days		 31,5 MPa 61,1 MPa 80,6 MPa

Another application example is use of CEM III/A 42,5N-LH/HSR/NA for production of concrete sewage pipes. In the concrete recipes 400 kg/m^3 of cement was used. The curing process was carried out in chambers with increased temperature (45° C), humidity (85%) and high carbon dioxide content (VAPORE- technology) – one curing cycle last 8 hours. The strength obtained after 24 hours after casting (including heat

treatment) was between 40 and 50 MPa, the strength after 28 days was between 60 and 70 MPa.

4. Conclusion

The production of concrete precast elements allows the application of both, Portland cement CEM I as well as cements with mineral additives CEM II and CEM III of 42,5 and 52,5 strength classes. The use of cements of these strength classes provides rapid rotation of moulds and allows to obtain products with the appropriate level of early strength.
It should be noted that in addition to the proper selection of cement, a prerequisite for obtaining a high-quality precast concrete with the desired aesthetic values is the right selection of the other constituents of concrete mix, the appropriate level of technical equipment as well as proper care and long period of curing of the precast elements.

Literature

[1] EN 197-1:2011 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements
[2] Abramowicz M.; „Roboty betonowe na placu budowy.", Arkady, Warszawa 1992.
[3] Bapat J.D.; "Performance of cement concrete with mineral admixtures."; Advances in Cement Research. 2001, Vol. 13, No 4, pp. 139-155.
[4] Geiseler J., Kollo H., Lang E.; "Influence of blast furnace cements on durability of concrete structure."; ACI Mat. J., 1995, vol.92, No 3, 252 – 257.
[5] Torii K., Sasatani T., Kawamura M.; "Chloride penetration into concrete incorporating mineral admixtures in marine environment.", 6th CANMET/ACI Int. Conf. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete. Bangkok, Thailand, 1998, vol. 2, pp. 701-716.
[6] Deja J.; "Odporność korozyjna cementów o wysokiej zawartości granulowanego żużla wielkopiecowego".; Materiały Sympozjum Naukowo Technicznego, Chorula 1998
[7] Cement, Kruszywa, Beton w ofercie Grupy Górażdże, pod kierunkiem Zbigniewa Giergicznego, Chorula, 2012
[8] PN-B-19707 „Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności".
[9] Horst-Michael L., "Betonwarenzement zur Reduzierung weißer und brauner Ausblühungen", Beton-Informationen no. 1/2004, BetonMarketing West GmbH

Authors:
Prof. Zbigniew Giergiczny
M. Sc. Katarzyna Synowiec
M. Sc. Maciej Batog maciej.batog@gorazdze.pl

Silesian University of Technology
Faculty of Civil Engineering
ul. Akademicka 5
44-100 Gliwice
Poland

Górażdże Cement S.A.
ul. Cementowa 1, Chorula
47-316 Górażdże

T. Schmidt, T. Matschei, J.-G. Hammerschlag

Sustainable cements based on burnt oil shale, Part II: Concrete performance and durability

1. Abstract

Portland composite cements can contain a variety of supplementary cementitious materials (SCM) such as slag, burned oil shale (BOS) and limestone. Such SCM's can help to reduce impact of CO2 for cement manufacturing and for the concrete industry.
They help to improve mechanical properties of concrete as well as to increase the durability of concrete structures. The combination of burned oil shale (BOS) with slag or limestone in Portland composite cements brought several advantages in the concrete performance. Burned oil shale has a similar composition to that of pure Portland cement clinker and a high reactive glass content. Reducing the amount of cement clinker by supplementary cementitious materials such as burned oil shale can change the hydration phases formed in the concrete. It was found that the reaction behavior of burned oil shale leads to a better concrete performance and higher durability of the tested concretes.

2. Introduction

Due to economical and ecological reasons, increasing amounts of mineral components are used in cement production. Burned oil shale (BOS) is a processed natural material which is commonly used as a constituent in the cement industry [1]. It is known to be a reactive component with puzzolanic and hydraulic properties [2]. The investigations show that BOS influences and affects the physical and chemical properties of cement and finally of the concrete [3, 4].
The physical influence of burned oil shale as a fine component in the cement was concluded to be its filler effect which is leading to a densification of the packing density of the cement powder. The latter leading to a lower water demand [5].
Chemically, the presence of BOS leads to the formation of additional hydration phases, e.g. C-S-H and ettringite which increases the bulk density of the cement paste and thus the microstructure of the concrete. Assuming complete hydration the addition of a reactive component like BOS within the new cement types of Portland composite cements helps to improve the concrete performance and durability [3, 4].
Controlling the physical and chemical properties of the concrete microstructure and the Interfacial Transition Zone (ITZ), by the combination of burned oil shale with reactive or nonreactive components which are well distributed can help to improve the overall concrete performance [6].
In the present paper the influence of BOS addition on major properties of concrete as well as some durability aspects are investigated.

3. Materials and Methods

The study was carried out on standard cements of the classes CEM I (OPC), CEM II/A-LL as (PC-L), CEM II/B-M (T-LL) as (PC-B-L) and CEM II/B-M (S-T) as (PC-B-S) from Holcim Switzerland. The composition and the nomenclature of the cements used in the study are given in Table 1.

Table 1: Composition of the cements is based on various mineral components.

Sample	Clinker	Gypsum	BOS	Limestone	Slag
	[M.-%]				
OPC	95	2.5	-	-	-
PC-L	80	2.5	-	x	-
PC-B-L	70	2.5	x	x	
PC-B-S	65	2.5	x	-	x

The burned oil shale used in the industrial cements originates from Dotternhausen in South Germany. The chemical composition of the burned oil shale (BOS) is given in Table 2.

Table 2: Chemical composition of burned oil shale (BOS).

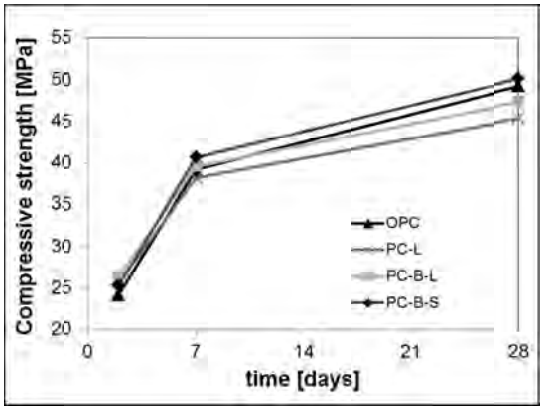
CaO	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	LOI
31.6	30.5	10.3	9.0	6.7	2.4	2.1	6.2

The concrete tests for the compressive strength were performed according to Standard SIA 262/1 using 320 kg/m^3 cement and a w/c-ratio of 0.50 with a maximal grain size of the aggregates of 32 mm.

The durability tests of the concretes were tested according to the national Standard SIA 262/1 with the Annex B for Chloride resistance and Annex I for Carbonation resistance. The resistance to a potential Alkali-Aggregate-Reaction (AAR) of the concretes was tested according the SIA leaflet MB 2042.

4. Results and discussion

The results of the compressive strength development show that the concretes using BOS cements (PC-B) have a slightly higher compressive strength especially after 2 and 7 days (Fig. 1). Between 7 and 28 days that increase becomes slower for the PC-B-L consisting of BOS and limestone, whereas the PC-B-S consisting of BOS and slag still increases its compressive strength.
The values of the elastic Modulus for the concretes containing BOS cements (PC-B) are slightly higher compared to the reference cements. Thereby the values of the concrete consisting of PC-B-S with BOS and slag increase the most between 2 and 7 days. The latter might be due to the early hydration of the burned oil shale in combination with slag and cement clinker.



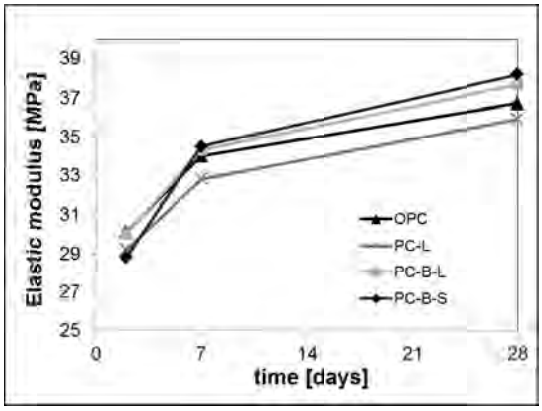


Fig. 1: Compressive strength as a function of time.

Fig. 2: Elastic Modulus as a function of time.

The results for the resistance to alkali silicat reaction (ASR) using reactive alpine aggregates show that concretes containing BOS cements (PC-B) both have a lower potential to alkali silikat reaction compared to the reference concrete using OPC and Portland limestone cement (PC-L), see Figure 3.
Thereby, the BOS cement (PC-B-S) with the combination of BOS and slag has the lowest Expansion reaction at all. Its negative expansion or shrinkage behavior might be due to some chemical shrinkage caused by the hydration reaction of slag in combination with the burned oil shale. Qualitatively both concretes using BOS cements show a similar expansion. These cements are Portland composite cements with a reduced cement clinker content which reduces the content of reactive alkalies in the pore solution of the concrete and thus the reactivity of alkali sensitive aggregates.

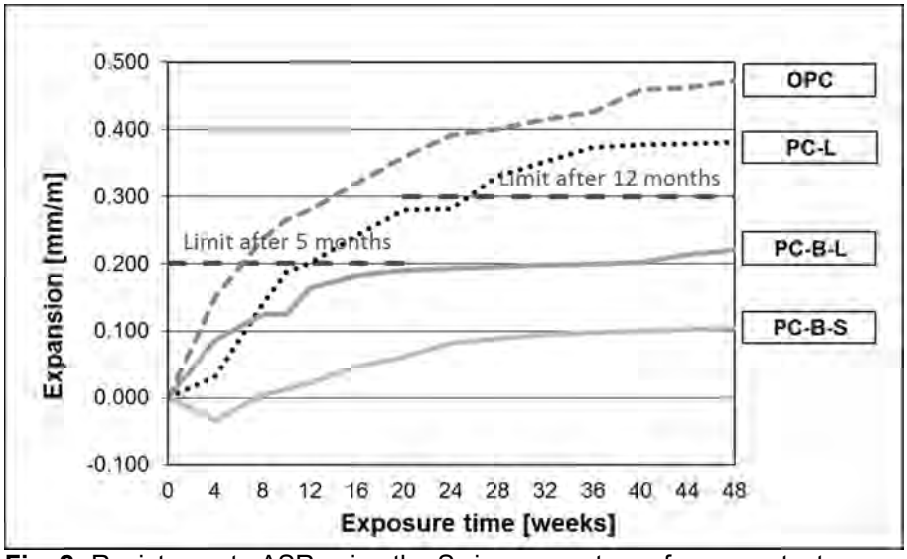


Fig. 3: Resistance to ASR using the Swiss concrete performance test.

The determination of the chloride diffusion resistance using one type of concrete (w/c ≤ 0.45, XD3) according to SN EN 206-1 shows that the concretes with BOS containing cements (PC-B-L, -S) both are clearly below the limit for the chloride diffusion coefficient (Fig. 4). Thereby, the combination of burned shale and slag

reaches the lowest chloride diffusion coefficent which equals the highest chloride diffusion resistance due to a very dense and compact microstructure.
The results concerning carbonation resistance of concretes according to Swiss standard SN EN 206-1 (w/c ≤ 0.60, XC3) show that concretes containing BOS cements (PC-B-L, -S) are well within the limit of K_N = 5.0 mm/$a^{0.5}$ required for a time span of 50 years (Fig. 5).
Compared to the reference concretes using Portland cement (OPC) and Portland limestone cement (PC-L) the concretes made with BOS cements (PC-B-L, -S) both have a high chloride diffusion and carbonation resistance. This is due to the reactivity of the burned shale alone and/or in combination with other reactive mineral components like slag. The formation of additional hydration products, e.g. C-S-H phase and ettringite. As a result the microstructure is more compact and the alkaline milieu is sufficiently kept in the concrete although the cement clinker in Portland composite cements is reduced by 20 to 30 M.-%.

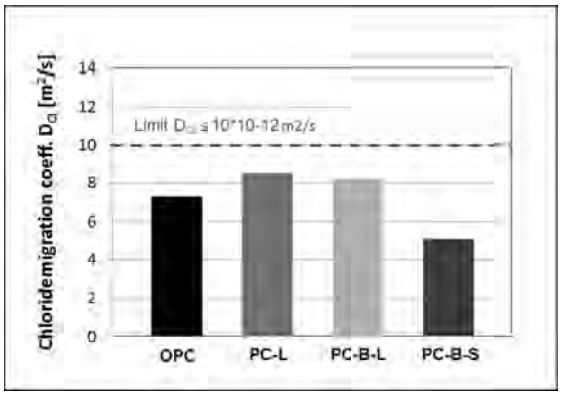


Fig. 4: Chloride diffusion resistance of concretes (XD3) with different cements.

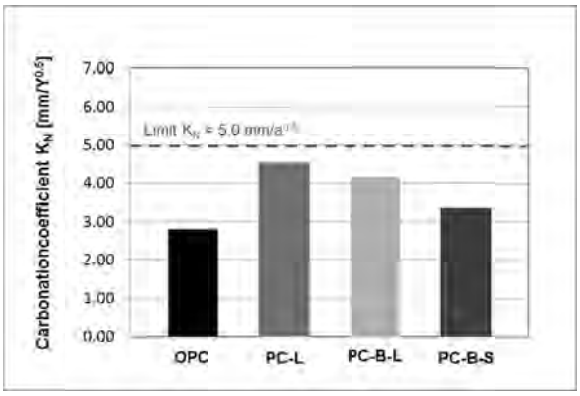


Fig. 5: Resistance to carbonation of concretes (XC3) with different cements.

5. Conclusions

The results showed that concretes made with Portland composite cements and a reduced cement clinker factor of about 20-30 M.-% have a higher early strength (2d) when burned oil shale (BOS) was present. It was found that especially the elastic properties, like the elastic modulus of such concretes have a higher elastic modulus.

The contribution of BOS on the durability of the concrete was found to be positive due to its own hydraulic and puzzolanic properties. The Portland composite cements using burned oil shale alone or in combination with other reactive mineral components have a lower potential to a alkali silikat reaction (ASR) and show a high resistance to chloride migration and a low carbonation coefficient over time.

Regarding concrete properties in general, it can be stated that if BOS is used in blended cements with other nonreactive or reactive mineral components like slag the properties of the concrete with respect to its performance can be further improved or maintain on a high lever even when cement clinker is reduced in cement. This is due to the densification of the microstructure of the concrete and an increased volume of hydrate phases as well as a reduced alkali content in the blended cements.

References

[1] Smadi, M.M., Haddad, R.H., *The use of oil shale ash in Portland cement concrete,* Cement and Concrete Composite 25 (2003)

[2] Baum, H., Soroka, I., Beuter, A.,: *Properties and strukture of oil shale ash pastes II: Mechanical properties and structure*, Cement and Concrete Research 15 (1985)

[3] Stark, J. *Untersuchungen zum Hydratationsverhalten von Portland-Ölschiefer Zementen aus dem Betrieb Rohrbach Zement GmbH & Co.GK,* F.A. Fingerinstitut für Baustoffkuunde, Weimar (2001)

[4] Schmidt, T, Lunk, P., Scrivener K.: *Portland composite cement using burned oil shale,* Ibausil Band 1 (2012)

[5] Benchachour, Y., Davy, C.A., Skoczylas, F., Houari, H.: *Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar,* Cement and Concrete Research, 2008

[6] MASO, J.C.: *Interfacial Transition Zone in concrete,* Rilem Report 11, Technical committee 108-JCC, 2005

Autors:

Dr. Thomas Schmidt
Holcim Switzerland
Key Account Management
Hagenholzstrasse 83
CH – 8050 Zürich

Dr. Thomas Matschei
Holcim Technology Ltd
Novel cement and binders
Im Schachen
CH – 5113 Holderbank

Dr. Jean-Gabriel Hammerschlag
Holcim Switzerland
Technical Expert Center
CH – 1312 Eclépens

T. Bohne; A. Wolter

Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen

1. Einleitung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden zwei Simulationstools zur Ermittlung der Packungsdichte von Kornverteilungen verwendet. Deren Ergebnisse bilden die Grundlage zur Bewertung der Packungsdichte von Kornverteilungen und sind Ausgangspunkt für die granulometrische Optimierung von zusammengesetzten Korngemischen wie beispielsweise Multikompositzementen.

Neben der Simulation der Packungsdichten theoretischer Kornverteilungen (Funk-Dinger- sowie RRSB) in Abhängigkeit ihrer entsprechenden Parametervariationen (n bzw. d_{max}/ $d_{63,2}$) wurde die Vergleichbarkeit simulierter Optima aus kombinierten Einzelverteilungen mit praktisch durchgeführten Pyknometermessungen untersucht.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde eine kalksteinhaltige Laborzement-Serie nach dem M3K-Konzept hergestellt, deren Mörtelfestigkeiten nach DIN EN 196-1 das Festigkeitspotential getrennt vermahlener (multi-modaler- Multi-) Kompositzemente (M3K) aufzeigt.

Die Zielsetzung der Versuche ist die Entwicklung eines Modells zur granulometrischen Optimierung von Multikompositzementen, welches zwei wesentliche Aufgaben erfüllen soll:

1.) Ermittlung packungsdichteoptimierter Mischungskombinationen aus Einzelkornverteilungen verschiedener Zementhauptbestandteile (Klinker, Kalksteinmehl, Hüttensandmehl, Steinkohlenflugaschen etc.) sowie deren experimentell bestimmter Materialeigenschaften (Wasseranspruch nach Puntke, Reindichte und komprimierte Schüttdichte)

2.) Bewertung des Druckfestigkeitspotentials der optimierten Zementmischungen.

2. Versuchsdurchführung

2.1. LEE-Algorithmus

Für die Simulation der nachfolgend vorgestellten theoretischen Packungsdichte wurde der sog. Lee-Algorithmus verwendet [1]. Dabei handelt es sich um ein semi-empirisches Verfahren, das sämtliche in einer Kornverteilung enthaltenen

Partikelfraktionen binär miteinander kombiniert [2, 3] und auf folgenden Annahmen basiert:

1.) Bei den in der Packung befindlichen Partikeln handelt es sich um vollkommen inelastische Kugeln gleicher Dichte
2.) Die Kugeln sind zufällig dicht gepackt.
3.) Zwischen ihnen treten keine Wechselwirkungen auf.
4.) Eine betrachtete binäre Packung besitzt ihr Raumausfüllungsmaximum stets bei einem Volumenanteil von 73,5 % großer Kugeln (d_L) und 26,5 % kleiner Kugeln (d_s).
5.) Die Größe dieses Raumausfüllungsmaximums hängt allein vom Durchmesserverhältnis der Kugeln ab.
6.) Der Algorithmus ist auf Kornverteilungen einer beliebigen, jedoch endlichen Anzahl an Kugeldurchmessern anwendbar.

Die Abhängigkeit des Raumausfüllungsmaximums vom Durchmesserverhältnis ist in Abb.1 aufgetragen.

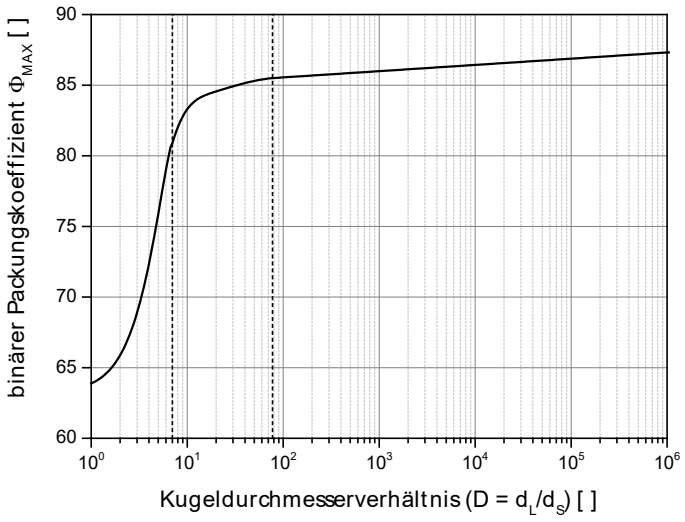


Abb. 1 Abhängigkeit des binären Packungskoeffizienten F_{Max} vom Kugeldurchmesserverhältnis

Für die mit gestrichelten Linien geteilten Bereiche der Kurve wurden von ÜBLER [3] die in Tab. 1 angegebenen Kurvenparameter approximiert.

Tab. 1 Gleichungen zur Berechnung von Φ_{max} nach [3]

Partikelduchmesser-verhältnis D	Fitgleichung	Parameter	R^2
$1 \leq D \leq 7$	$\Phi_{max}^{LEE} = a_0 + a_1 D + a_2 D^2 + a_3 D^3$	$a_0 = 0{,}63344$ $a_1 = -0{,}00359$ $a_2 = 0{,}00974$ $a_3 = -0{,}0008$	0,9995
$7 < D \leq 77{,}5$	$\Phi_{max}^{LEE} = a_0 + a_1\left(1 - e^{\frac{-D}{t_1}}\right) + a_2\left(1 - e^{\frac{-D}{t_2}}\right)$	$a_0 = 0{,}07737$ $a_1 = 0{,}02369$ $t_1 = 24{,}06499$ $a_2 = 0{,}7549$ $t_2 = 2{,}1606$	0,9973
$77{,}5 < D$	$\Phi_{max}^{LEE} = a_0 - a_1 lnD$	$a_0 = 0{,}84664$ $a_1 = -0{,}00192$	0,9982

Die Packungsdichte einer binären Packung mit Kugeln eines beliebigen Durchmesserverhältnisses lässt sich nun mit Hilfe der Gleichungen 2.1 - 2.5 berechnen. Dabei wird zunächst über die in Tab. 1 aufgeführten Fitgleichungen der maximale Packungskoeffizient Φ_{max}^{LEE} bestimmt, aus dem über die Gleichungen 3.3 und 3.4 die Binärkoeffizienten Φ_{SL} und Φ_{LS} berechnen werden.

$$\Phi_{SL} = 0{,}639 + \frac{(\Phi_{max}(D) - 0{,}639)}{0{,}735} \tag{2.1}$$

$$\Phi_{LS} = 0{,}639 + \frac{(\Phi_{max}(D) - 0{,}639)}{0{,}265} \tag{2.2}$$

$$(\Phi_P)_S = 0{,}639 X_S + \Phi_{SL} X_L \tag{2.3}$$

$$(\Phi_P)_L = \Phi_{LS} X_S + 0{,}639 X_L \tag{2.4}$$

$$X_S + X_L = 1 \tag{2.5}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.5 werden diese mit den vorliegenden Volumenanteilen großer und kleiner Kugeln gewichtet. Es ergeben sich die Packungskoeffizienten $(\Phi_P)_S$ und $(\Phi_P)_L$. Um die Packungsdichte der Packung zu bestimmen, müssen schließlich die berechneten (Φ_P)-Koeffizienten verglichen werden. Dabei entspricht der geringere(Φ_P)-Wert der gesuchten Packungsdichte.

Nach ÜBLER [3] kann das beschriebene Verfahren mit Hilfe von Abb. 2 graphisch veranschaulicht werden. Die mittels Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4 berechneten Binärkoeffizienten Φ_{SL} und Φ_{LS} sind auf der rechten Ordinate dargestellt.

Der sich an der Stelle X_L = 73,5 Vol.-% ergebende Schnittpunkt stellt die maximal mögliche Packungsdichte von Kugeln dieses Durchmesserverhältnisses dar. Besitzt

die Packung einen größeren oder kleineren Volumenanteil großer Kugeln, so kann deren Packungsdichte durch Gewichtung der Packungskoeffizienten $(\Phi_P)_S$ und $(\Phi_P)_L$ mit den entsprechenden Volumenanteilen linear interpoliert werden.

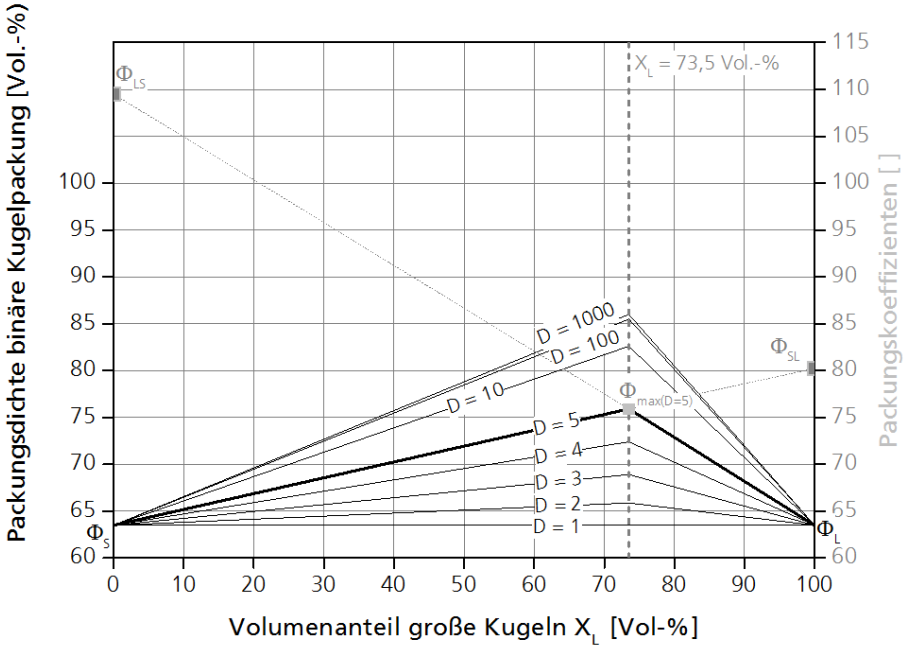


Abb. 2 Abhängigkeit des binären Packungskoeffizienten Φ_{Max} vom Kugeldurchmesserverhältnis

Auf diesem Modell für binäre Kugelmischungen aufbauend, ist es nach [1] darüber hinaus möglich, die Packungsdichte einer Mischung diskreter Kugeln beliebiger Durchmesser zu berechnen. Hierfür müssen analog zum beschriebenen binären Fall in einer Matrixberechnung die Packungskoeffizienten Φ_{ij} und Φ_{ji} aller möglichen binären Durchmesserkombinationen berechnet werden.

$$\Phi_{ii} = 0{,}639 \tag{2.6}$$

$$\Phi_{ij} = 0{,}639 + \frac{\left(\Phi_{max}(D_{ij}) - 0{,}639\right)}{0{,}265} \tag{2.7}$$

$$\Phi_{ji} = 0{,}639 + \frac{\left(\Phi_{max}(D_{ij}) - 0{,}639\right)}{0{,}735} \tag{2.8}$$

$$(\Phi_P)_i = \sum_{j=1}^{n} \Phi_{ij} X_j \tag{2.9}$$

$$\sum_{j=1}^{n} X_j = 1 \tag{2.10}$$

Zunächst werden nach Gleichung 2.7 - 2.9 die entsprechenden Φ_{ij}- und Φ_{ji}-Koeffizienten für alle Kugelkombinationen berechnet. Durch Anwendung der Gleichungen 2.10 und 2.11 erhält man die volumenanteil-gewichteten Packungskoeffizienten$(\Phi_P)_i$.

In Abhängigkeit von der Partikelgrößenanzahl n der betrachteten Kornverteilung erhält man n Packungskoeffizienten $(\Phi_P)_i$ deren Minimalwert der theoretischen Packungsdichte der Kornverteilung entspricht.

2.2. Ausgangsmaterial

Für die nachfolgend vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurden ein CEM I 52,5 R, eine Microsilica-Probe sowie eine gesichtete Quarzsandprobe verwendet, deren Materialeigenschaften in Tab. 2 aufgeführt sind.

Tab. 2 Materialeigenschaften der verwendeten Proben

		CEM I 52,5 R	Microsilica	Quarzsand
RRSB-Parameter	**n**	0,77	1,40	3,32
	$d_{63,2}$ [µm]	7,03	6,30	149,39
Reindichte [cm³/g]		3,1361	2,1554	2,6306
Komprimierte Schüttdichte [cm³/g]		1,514	0,3563	1,3515
Packungsdichte [%]		43,5	16,5	51,4

Die Kornverteilungen der Proben wurden mit einem Lasergranulometer LS230 der Firma Coulter-Beckmann (Dispersionsmittel: Ethanol; Desagglomeration: 3min Ultraschallbad) gemessen und sind in Abb. 3 dargestellt.

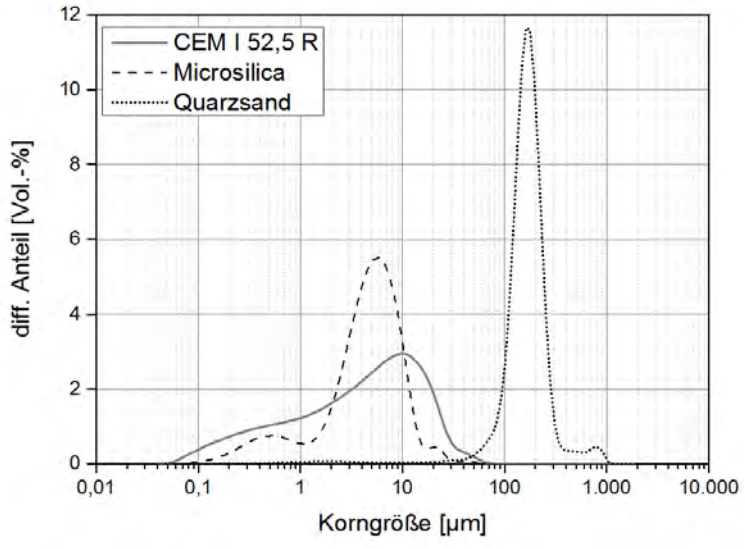


Abb. 3 Kornverteilung der verwendeten Proben

2.2. Mischungsexperimente

Für die Berechnung der theoretischen Packungsdichte nach LEE wurden die mit dem Lasergranulometer gemessenen Kornverteilungen des Zements in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit denen des Quarzsandes und der Microsilica kombiniert. Die erhaltenen Kornverteilungen sind in Abb. dargestellt.

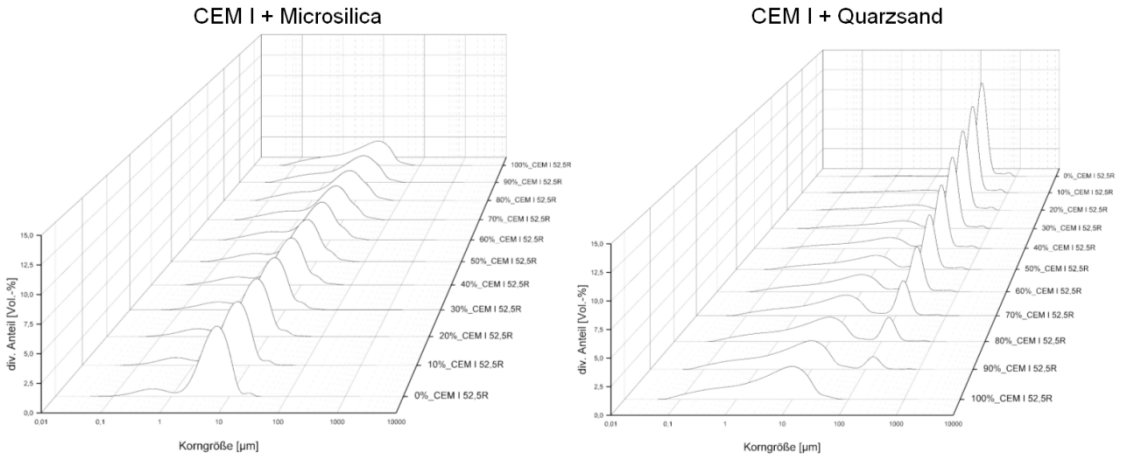


Abb. 4 Kornverteilung der hergestellten Mischungen

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5 sind die praktisch gemessenen Packungsdichten (dreieckige Symbole) sowie die theoretischen Packungsdichten nach LEE (viereckige Symbole) gegen die Volumenanteile CEM I aufgetragen.

Es wird ersichtlich, dass die Entwicklung der Packungsdichte in Abhängigkeit des entsprechenden Zementgehalts sowohl in der Simulation als auch im praktischen Pyknometerversuch unabhängig vom Zementsubstitut gleich verläuft. Ferner ist den Diagrammen zu entnehmen, dass zwischen dem CEM I und der Microsilica-Probe aufgrund der Ähnlichkeit der Kornverteilungen kein Raumausfüllungsoptimum auftritt. Das bei den Zement-Quarzsand-Mischungen durch den LEE-Algorithmus vorhergesagte Packungsdichteoptimum bei einem Volumenanteil von 32,7 Vol.-% CEM I ist bei praktischen Messungen im Geopyknometer bei gleicher Zusammensetzung zu beobachten.

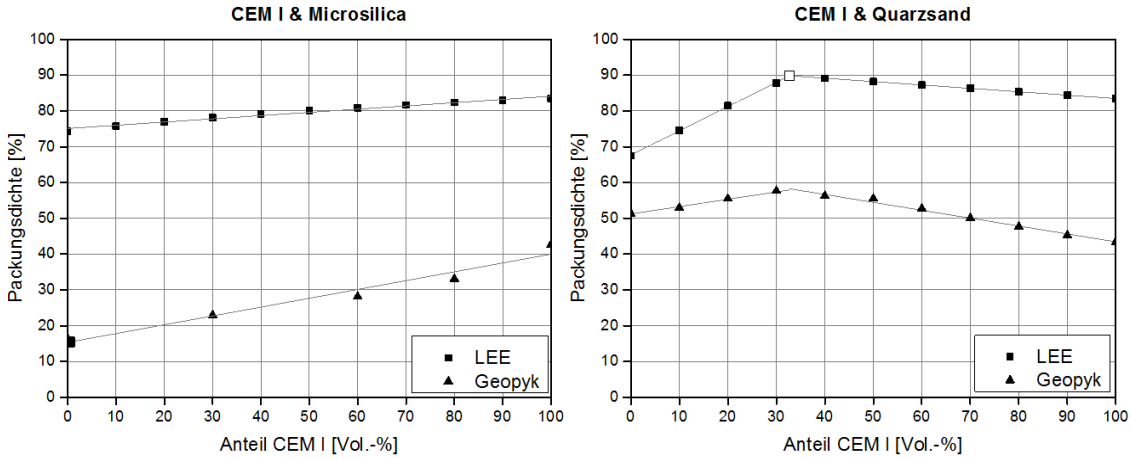


Abb. 5 Raumausfüllung in Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung

Da die in den Diagrammen dargestellten Packungsdichten den prinzipiell gleichen linearen Verlauf zeigen, wurde eine lineare Korrekturfunktion für die theoretischen Packungsdichten nach LEE definiert. Diese ermittelt für jeden Simulationswert einen Subtrahenten, für den die Differenzen der praktisch und theoretisch bestimmten Packungsdichten zweier Referenzmessungen der eingesetzten Ausgangsstoffe gewichtet werden. Abb. 6 zeigt einen Überblick über alle bisher auf diese Weise untersuchten Proben.

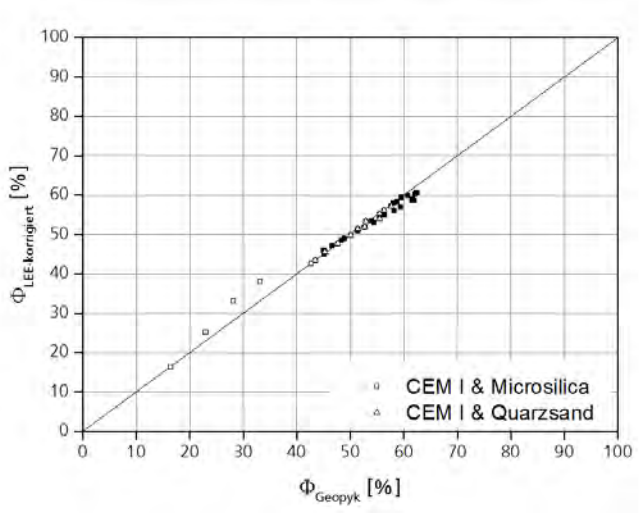


Abb. 6 korrigierte theoretische Packungsdichten ($\Phi_{LEE\text{-}korrigiert}$) in Abhängigkeit der praktischen Messungen im Geopyk

Die sich damit ergebenden simulierten Packungsdichten werden als $\Phi_{LEE\text{-}korrigiert}$ bezeichnet und korrelieren sehr gut mit den praktisch gemessenen Packungsdichten.
Dies wird in vorstehendem Diagramm (Abb. 6) deutlich, in welchem die korrigierten Lee-Simulationsergebnisse gegen die praktischen bestimmten Packungsdichten aller bisher untersuchten Mischungen aufgetragen sind. Es zeigt sich eine lineare

Korrelation welche geringfügig von der Diagonalen abweicht, was sich mit auftretenden Inhomogenitäten (unterschiedlich stark auftretende Agglomeration in den microsilica-reichen Mischungen) sowie Entmischungen in den stark polydispersen Mischungen (Zement + Sand) erklären lässt.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des verwendeten LEE-Algorithmus die theoretische Packungsdichte aus der Kornverteilung granularer Stoffe berechnet werden kann. Obgleich die Simulationsergebnisse insbesondere bei sehr feinverteilten, zu Agglomeration neigenden Stoffen wie Zement oder Microsilica stark von den praktisch gemessenen Packungsdichten abweichen, kann die Volumenzusammensetzung, bei der die Mischung zweier Kornverteilungen ein Raumausfüllungsmaximum erreicht, exakt vorhergesagt werden. Darüber hinaus wurde eine Korrekturfunktion eingeführt, welche die - bei der Berechnung der theoretischen Packungsdichte vernachlässigten - Stoffparameter (wie bspw. Agglomerationsneigung, Kornform- bzw. Kornoberflächeneffekte) berücksichtigt. Somit kann die Abhängigkeit der Raumausfüllung von der Mischungszusammensetzung zweier beliebiger Feststoffe durch den LEE-Algorithmus sehr gut vorhergesagt werden. Anhand zweier Referenzmessungen (Reinstoffe der Mischung) können die theoretischen Packungsdichten so korrigiert werden, dass sie mit der im Geopyknometer-Versuch bestimmten, praktischen Packungsdichten sehr gut übereinstimmen.

5. Literatur

[1] Lee, D.I.: *Packing of spheres and its effect on the viscosity of suspensions,* J. Paint Technol., 42(550) (1970), S579–587

[2] Übler, W.: *Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.

[3] Übler, M.: *Verbesserung bruch– und (thermo)mechanischer Eigenschaftskennwerte mikroskalig–gefüllter Epoxidharzverbundwerkstoffe durch Verwendung anorganischer und organischer Nanopartikel*. Dissertation, Universität Erlangen–Nürnberg, 2010

6. Autoren

Thomas Bohne: thomas.bohne@tu-clausthal.de

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter: a.wolter@tu-clausthal.de

TU Clausthal | Institut für Nichtmetallische Werkstoffe | Zehntnerstr. 2a | 38678 Clausthal

Füllmann, T., Witzke, T.

Partial least squares regression method for quantitative analysis of blended cements

1. Introduction

Partial Least Squares regression, or Projection to Latent Structures, is a popular statistical method. It is used to predict any hidden information (crystallinity, temperature, chemistry) directly from the measured raw data. PLSR is often called soft modeling too. PLS regression can be applied to X-ray diffraction data. No further data processing is required and no knowledge of phases and structures is needed. The simulation of instrument influences is not necessary as long as they are kept constant. Standards to calibrate a model are necessary. After the calibration the model can be used to predict the calibrated property from unknown samples.
PLS can therefore be used for quantitative analysis of all types of cement and hydrated systems. Quantitative determination of amorphous phases is possible as well as for additives in blended cements. The method can be easily integrated in existing automation systems.

2. Experimental program

2.1 Working principles of partial least squares regression

Partial Least Squares Regression is a popular statistical method to predict “hidden” properties directly from the raw data.
The PLSR obtains fundamental relations between two matrices (*X* and *Y*) where

- X typically a cheap measurement of something
- Y is a property that should be predicted from the variation in X

PLSR model finds the multidimensional direction in the *X* space, which explains the maximum multidimensional variance direction.
The difference between a conventional cluster analysis also called PCA **(**Principal Component Analysis) is that PLSR correlates the information from one data matrix (X) to the information in another. This means that PLSR enables not only a comparison of raw data like obtained with PCA, it is furthermore possible to get information about parameters like crystallinity, temperature, hardness or chemistry of a material.
PLSR is a perfect tool for cases where the number of variables is high, and where it is likely that the explanatory variables are correlated. No further data processing is required and no knowledge of phases or structures needed like for Rietveld analysis. It is important to note that a calibration is needed for using this method. The calibration requires an independent determination of the parameter which has to be analyzed. This means that in the case of the determination of added materials in blended cements, model mixtures of cement and slag, fly ash, pozzolana etc. have to be created and measured in order to guarantee the precision and accuracy of the method.
During this calibration the RMSEP – Root Mean Square Error of Prediction is determined which gives an indication of the expected average error in Y in absolute

values. The PLSR regression uses the whole X-ray pattern for analysis instead of classical methods like free lime determination where only a single peak is used for quantification. Nevertheless the method is limited because only one parameter like the amorphous content or the total amount of added material can be determined. Information about the complete phase composition (like by Rietveld analysis) cannot be obtained. A comparison of quantitative XRD methods is given in table 1:

Method	Calibration line	PLSR	Rietveld analysis
Data used	single peak	full pattern	full pattern
Phase number	1	1	> 20
Analysis of complex components	not possible	possible	possible
Analysis of crystalline phases	possible	possible	possible
Analysis of amorphous phases	not possible	possible	possible
Use of standard samples	necessary	necessary	only for special applications
Automation	possible	possible	possible
Recalibration (tube performance)	necessary	necessary	not necessary

Tab. 1. Comparison of quantitative XRD methods

2.2 Measurement conditions

The sample preparation was done using a Herzog milling/pressing machine. The measurements were performed using X-ray diffraction technique in Bragg Brentano geometry. All samples were measured using a CubiX3 diffractometer, with Copper radiation and X'Celerator line detector. The quantifications using PLSR have been done using High Score software (version 4.1). The PLS regression in High Score uses the SIMPLS algorithm.

3. Results and discussion

3.1 Quantitative analysis of slag in cement

In order to test the precision of PLSR in determination of the slag content in cements 4 different model mixtures containing 8%, 18%, 35%, 65% slag were prepared 5 times and measured. Figure 1 shows a comparison of the scans of the different mixtures.

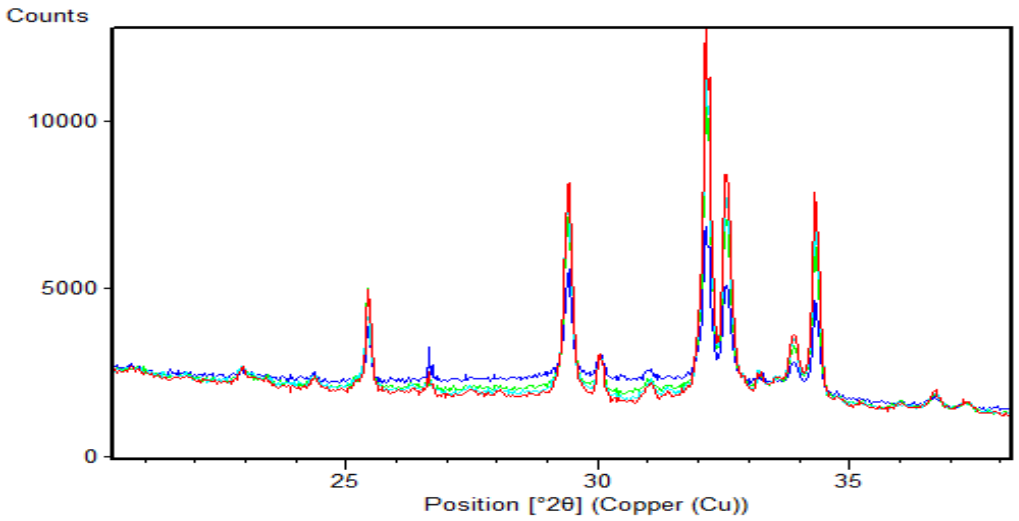


Fig. 1. Scans of model mixtures of cement and slag

Figures 2,3 show the optimization plot including the residual variation in the data as a function of number of factors used and the evaluation plot where the prediction versus reference is shown for the best tested model.

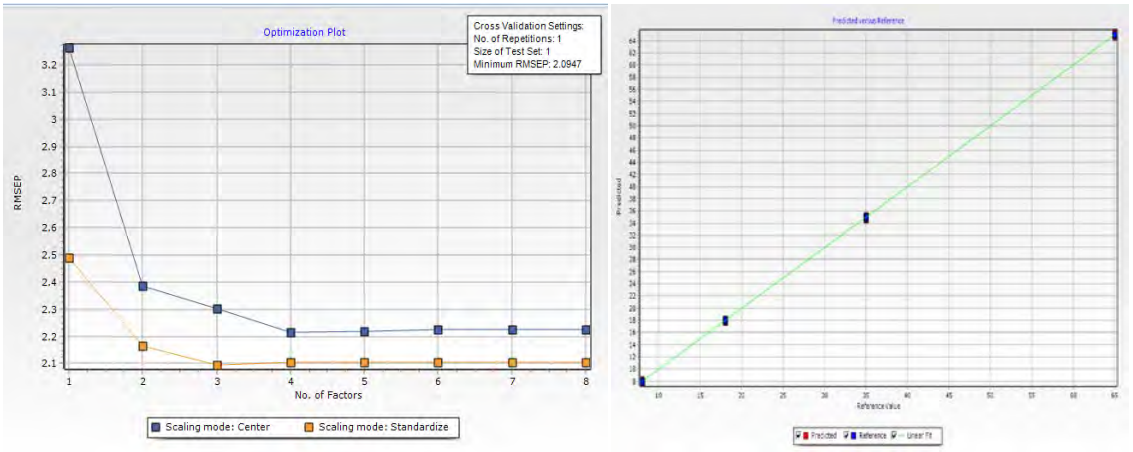


Fig. 2,3. Optimization and evaluation plots for PLSR analysis of model mixtures containing known amounts of cement cement and slag

The obtained model was used for further investigations in order to test the precision and accuracy of the method. Therefore model mixtures were prepared 5 times and measured again. The results are shown in figure 4. The absolute error of slag determination was less than ± 2.0 wt.-% using only three model mixtures for calibration.

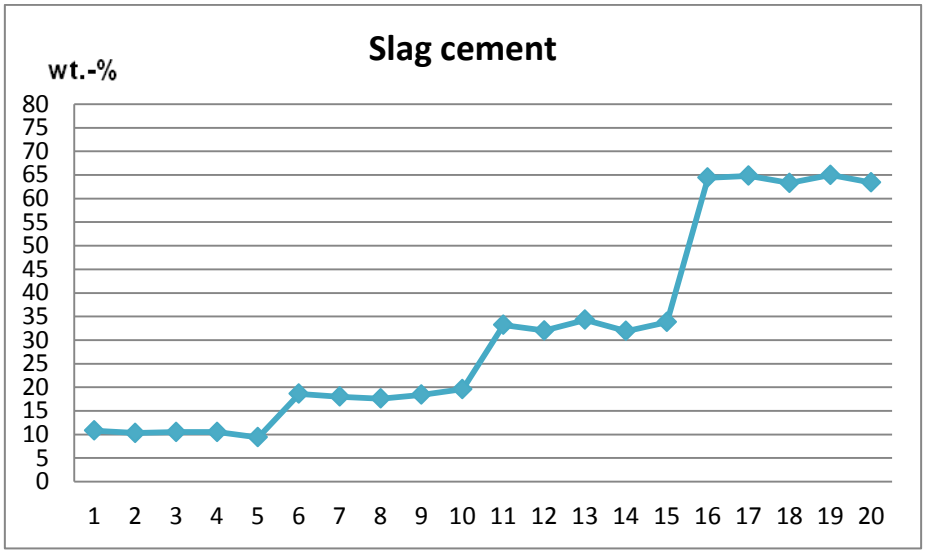


Fig. 4. Determination of slag content in cement model mixtures using PLSR

3.2 Quantitative analysis of fly ash in cement

In order to test the precision of PLSR in determination of the fly ash content in cements 3 different model mixtures containing 10%, 20%, 30% fly ash were prepared 5 times and measured. In order to improve the accuracy of the method furthermore mixtures containing 22%, 24%, 26%, 28%, 30%, 32% of fly ash were investigated. The fly ash contains amorphous and crystalline material. Figure 5 shows a comparison of the scans of the different mixtures The results are shown in figures 6,7.

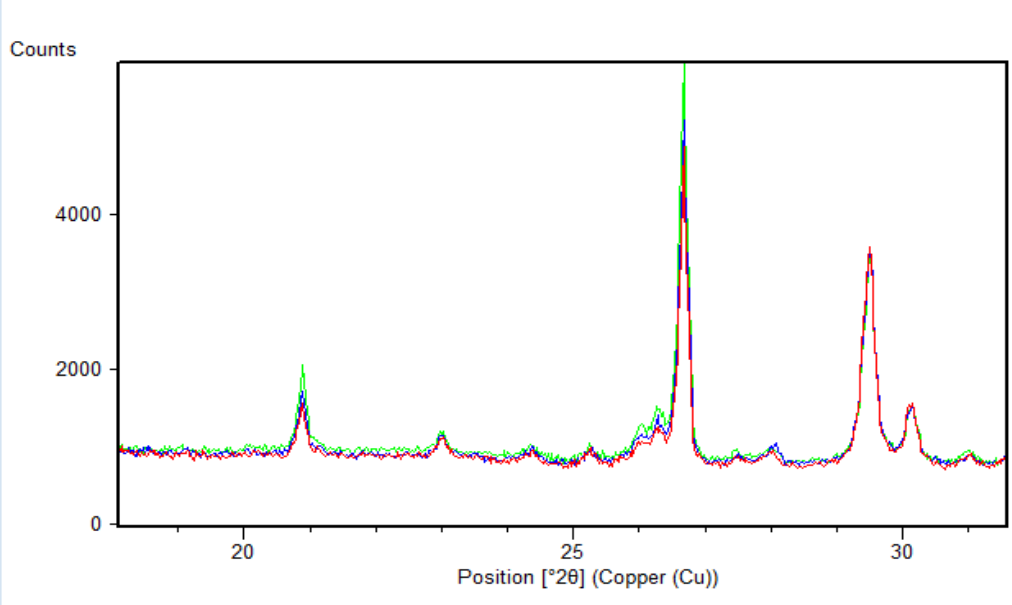
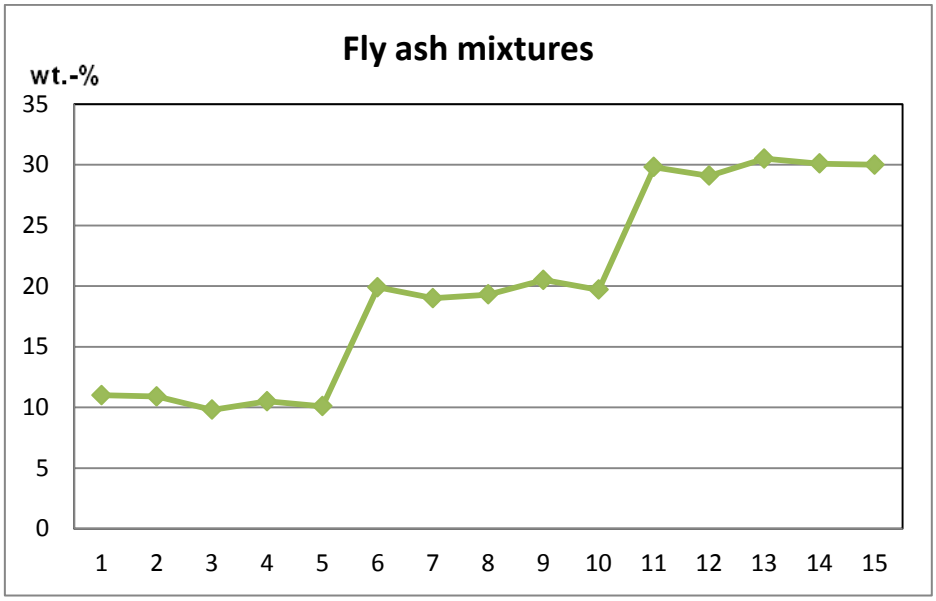


Fig. 5. Scans of model mixtures of cement and fly ash



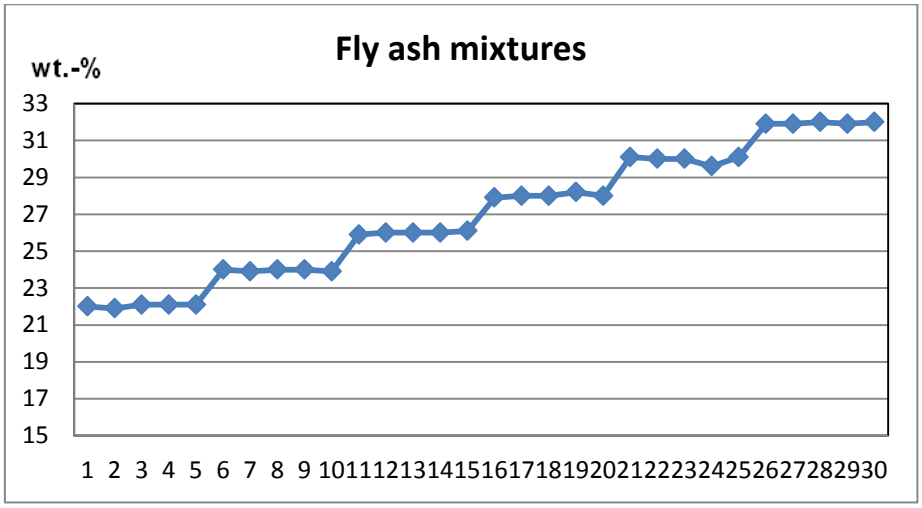


Fig. 6,7. Determination of fly ash content in cement model mixtures using PLSR

In the first case (figure 6) the absolute error of the total fly ash determination was less than ± 1.0 wt.-%. Using more model mixtures as shown in figure 7 the absolute error can be reduced to ± 0.4 wt.-% which means that PLSR enables to distinguish very well between fly ash contents in the range of ± 1.0 wt.-%. The methods can therefore be used for quantification not only for amorphous phases but also for determination of more complex additions including crystalline phases in cements.

3.3 Quantitative analysis of pozzolana in cement

In order to test the precision of PLSR in determination of the pozzolana content in cements 9 different model mixtures containing 20%, 25%, 28%, 29%, 30%, 31%, 22%, 35%, 40% pozzolana were prepared 5 times and measured. The used material contained 5 different crystalline phases and an amorphous phase. A comparison of the scans of different model mixtures is shown in figure 8.

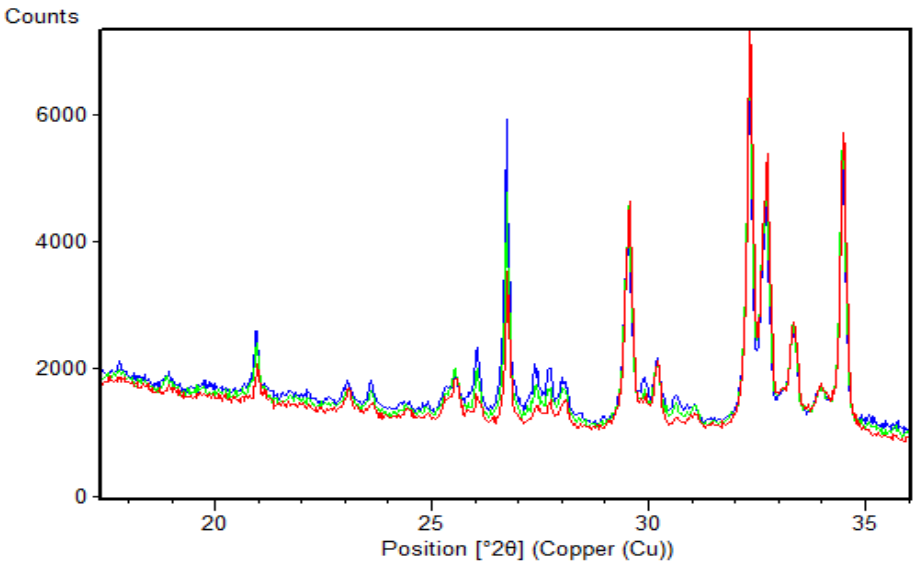


Fig. 8. Scans of model mixtures of cement and pozzolana

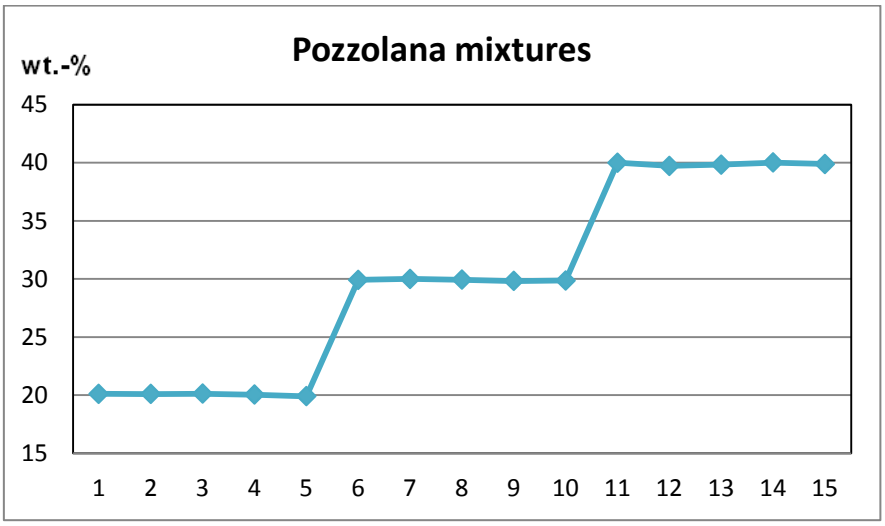


Fig. 9. Determination of pozzolana content in cement model mixtures using PLSR

Using 9 model mixtures for calibration even for such a complex material an absolute error of pozzolana content determination can be achieved less than ± 0.5 wt.-%.

4. Conclusions

PLSR is a very accurate method for determination of a single parameter. The prediction of the properties comes directly from the raw data. Crystalline structures are not required and no further analysis is needed. The full pattern is taken into account and the PLSR is more robust than traditional XRD-methods. The same measurement can be used for Rietveld analysis as well. A set of samples is required for calibration. The method enables to quantify all types of complex materials containing crystalline as well as amorphous phases added to blended cements.

References

[1] Höskuldsson A. (1988): PLS regression methods. J. Chemometrics**,** 2(3) 211-228.

[2] De Jong, S. (1993): SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 18 (3): 251–263.

[3] Lindgren, F., Geladi, P., Wold, S. (1993): The kernel algorithm for PLS, J. Chemometrics 7: 45–59.

[4] Rosipal, R., and N. Kramer (2006): Overview and Recent Advances in Partial Least Squares. Subspace, Latent Structure and Feature Selection: Statistical and Optimization Perspectives Workshop (SLSFS 2005), Revised Selected Papers (Lecture Notes in Computer Science 3940*)*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, , pp. 34–51.

Autors:

Dr. Thomas Füllmann — thomas.fuellmann@panalytical.com
and
Dr. Thomas Witzke — thomas.witzke@panalytical.com

PANalytical B.V.
Lelyweg 1
7602 EA Almelo
The Netherlands

Selleng, C., Fontana, P., Meng, B.

Einfluss der Dauer der hydrothermalen Behandlung auf Festigkeit und Phasenbestand von UHPC

1. Einleitung

Ultrahochleistungsbeton (UHPC) zeichnet sich durch eine enorm hohe Druckfestigkeit von über 150 MPa aus, während er gleichzeitig eine hohe Dichtheit gegenüber Flüssigkeiten und Gasen und damit eine hohe Dauerhaftigkeit besitzt [1, 2]. Im Schwerpunktprogramm SPP 1182 der DFG sind umfangreiche Untersuchungen zu verschiedensten Aspekten des UHPC durchgeführt worden, sodass die Voraussetzungen für eine breite technische Anwendung gegeben sind [3].

Eine weitere Verbesserung der positiven Eigenschaften des UHPC lässt sich durch eine thermale Behandlung (TB) erzielen: das Material wird nach dem Erstarren einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Diese Methode wird bei der Produktion von UHPC-Fertigteilen eingesetzt, um hohe Frühfestigkeiten zu erreichen und das autogene Schwinden nach der Montage zu unterbinden [2], sie ist aber auch geeignet, die 7- oder 28 d-Festigkeiten deutlich zu erhöhen [4, 5].

Die Wirkung der thermalen Behandlung beruht auf dem höheren Umsatz der Klinkerphasen und einer verstärkten puzzolanischen Reaktion. Dies führt zu einer Füllung der Poren und zum Ausheilen von Rissen und letztlich zu einer höheren Festigkeit [6].

Eine thermale Behandlung kann auf sehr unterschiedliche Art durchgeführt und durch eine große Anzahl an Parametern über einen weiten Bereich variiert werden. Sinnvoll erscheint daher eine Unterscheidung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in Wärmbehandlung und Hydrothermalbehandlung (Tabelle 1). Letztere bezeichnet Bedingungen bei denen durch einen erhöhten Druck trotz Temperaturen über 100 °C ständig flüssiges Wasser vorliegt. Sie wird technisch üblicherweise als Autoklavierung bezeichnet. Die üblicherweise bei UHPC angewendete Wärmebehandlung besteht aus einer ein-tägigen Vorlagerung in der Schalung oder feuchtem Klima, einer langsamen Erwärmung auf 90 °C, einer Haltezeit bei dieser Temperatur von etwa 2 Tagen, wobei die Bauteile vor Austrocknung geschützt sind, und einer langsamen Abkühlung auf Umgebungstemperatur [2]. Für diesen Ablauf gibt es die meisten Erfahrungswerte, jedoch ist in der Literatur keine diesem Ablauf zugrundeliegende Optimierung unter Variation der Vorlagerungs- oder Haltezeiten dokumentiert. Andere Regime der thermalen Behandlung (besonders bei höheren Temperaturen zwischen 150 °C und 250 °C) sind bisher kaum systematisch untersucht worden, obwohl sich mit höheren Temperaturen und Drücken tendenziell auch höhere Festigkeiten erzielen lassen [6].

Welches Regime tatsächlich optimal hinsichtlich Schwindverhalten, Festigkeit oder Dauerhaftigkeit ist, ist unklar. Neben möglichst guten Materialeigenschaften ist aber auch der erhöhte Aufwand einer thermalen Behandlung zu berücksichtigen. Für eine zuverlässige Beurteilung ist die Kenntnis der Wirkung und der Prozesse der thermalen Behandlung in allen Aspekten nötig.

In diesem Beitrag wird der Einfluss der Dauer einer hydrothermalen Behandlung auf die Festigkeit von UHPC beschrieben. Im Verlauf der Untersuchungen soll ein optimales Behandlungsregime gefunden werden. Als Zielgröße dient dabei die Druckfestigkeit. Außerdem wird der Phasenbestand untersucht, um Aussagen zu den zu Grunde liegenden Prozessen ableiten zu können.

Tab.1:
Unterscheidung der Arten der thermalen Behandlung nach der Behandlungstemperatur (T_{TB}) und dem Behandlungsdruck (p_{TB}).

	$p_{TB} \sim p_{atmosphärisch}$	$p_{TB} > p_{atmospärisch}$ $p_{TB} \geq p_{Wasserdampf}$
$T_{TB} < 100$ °C	Wärmebehandlung	Druckbehandlung
$T_{TB} > 100$ °C	Wärmebehandlung (entspricht einer „Trocknung“)	Hydrothermale Behandlung (technisch: Autoklavierung)

2. Stand des Wissens
2.1 Phasenentwicklung

Die Hydratation bei UHPC ähnelt der des Normalbetons. Es treten die gleichen Phasen in der gleichen Abfolge wie bei Normalbeton auf, jedoch sind die Anteile der Phasen und die Kinetik der Prozesse anders [2, 7]. Insbesondere ist die Menge an Restklinker durch den geringen w/z-Wert höher, der maximal erreichbare Hydratationsgrad ist also geringer als bei Normalbeton.

Bei einer Hydrothermalbehandlung treten jedoch grundlegende Änderungen auf. Andere Calcium-Silikat-Systeme, namentlich Porenbeton und Kalksandsteine, werden grundsätzlich einer Hydrothermalbehandlung unterzogen, sodass hierbei umfangreiche Erfahrungen vorliegen. Die auftretenden Phasen sind gut beschrieben. Neben Quarz und Calcit aus den Rohstoffen sind Portlandit und Ettringit oder Monosulfat vorhanden. Kennzeichnend ist jedoch die Entstehung von kristallinen C-S-H-Phasen, wie Tobermorit, α-C_2SH, Xonotlit, Afwillit oder Gyrolit. Charakteristisch und erwünscht ist dabei das Auftreten von 1,1 nm-Tobermorit, dessen Auftreten mit hohen Festigkeiten verbunden wird [8, 9]. Welche Phasen entstehen, hängt von der Zusammensetzung (C/S-Verhältnis) und der Temperatur ab, zudem beeinflussen Zusätze wie Gips die Ausbildung der Phasen [10]. Untersuchungen haben bestätigt, dass bei hydrothermal behandeltem UHPC grundsätzlich vom gleichen Phasenbestand ausgegangen werden kann [11]. Die bei UHPC verwendeten Zusatzstoffe prägen allerdings den Phasenbestand [6].

2.2 Regime der Behandlung

Verschiedene Autoren machen Vorschläge für eine optimale thermale Behandlung, üblicherweise im Hinblick auf eine möglichst hohe (Druck-)Festigkeit (Tabelle 2). Die Vorschläge beruhen jedoch meist auf wenigen Versuchen, da der Schwerpunkt der Untersuchungen auf anderen Aspekten von UHPC lag. Außerdem ist zu beachten, dass die variierten Parameter der Hydrothermalbehandlung jeweils durch technische Gegebenheiten beschränkt sein können. So lassen sich beispielsweise Temperatur und Druck nicht beliebig steigern. Dies ist auch nicht unbedingt nötig, denn höhere

Temperaturen oder längere Behandlungszeiten sind energie- und kostenintensiv. Obwohl sich mit höheren Temperaturen bis zu einem gewissen Grad auch höhere Festigkeiten erzielen lassen [4, 6], wäre dann eine praktische und wirtschaftliche Anwendung nicht unbedingt möglich. Je nach eingesetzter Betonmischung unterscheidet sich vermutlich auch das optimale Behandlungsregime [4, 12]. Ob sich dabei Ergebnisse von hochfestem Beton, Normalbeton oder Mörtel auf UHPC übertragen lassen, muss erst überprüft werden.

Tab.2:
Vorschläge einiger Autoren für optimale Behandlungsregime der hydrothermalen Behandlung von UHPC

Autor	**Vorschlag für Haltezeit und Temperatur / Kommentar**
Lehmann [6] für UHPC	~ 8 h bei 180 °C / 1,2 MPa bis 200 °C / 1,6 MPa längere Zeiten erhöhen die Festigkeit nicht
Yazıcı et al. [4] für RPC	~ 10 h bei 1 MPa / 180 °C noch höhere Drücke/Temperaturen (2 MPa / 215 °C) oder längere Zeiten erhöhen die Festigkeit nicht deutlich
Heinz et al. [12] für UHPC	8 h bei 150 °C / 5 MPa 150 °C in Luft ergeben geringere 28d-Festigkeiten

3. Versuchsprogramm
3.1 Ausgangsmaterial / Beton

Die Zusammensetzung des verwendeten UHPC entspricht im Wesentlichen der im DFG-Schwerpunktprogramm verwendeten Standardmischung M2Q [13]. Auf Stahlfasern wurde verzichtet, da nur Druckfestigkeiten ermittelt wurden. Zudem waren leichte Anpassungen bei Fließmittel- und Wasserzugabe nötig.

Es wurden Probekörper hergestellt, die selbst für einen Feinkornbeton mit einem Größtkorn von 0,5 mm ungewöhnlich kleine Abmessungen besitzen: Zylinder mit Durchmesser d = 22,6 mm und Höhe h = 22,6 mm. Dies ermöglichte erstens die effiziente Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Autoklaven mit 8 Probekörpern und verminderte zweitens den Aufwand bei der Herstellung und Prüfung. Drittens war dadurch ein gleichmäßiges, schnelles Aufheizen und Abkühlen ohne große Temperaturunterschiede innerhalb einer Probe gewährleistet.

Tab.3:
Zusammensetzung der verwendeten UHPC-Mischung

Rohstoff		**Menge in kg/m³**
Zement	CEM I 52,5 R	832
Mikrosilika	unkompaktiert	135
Quarzmehl	0 – 0,125 mm	207
Quarzsand	0 – 0,5 mm	975
Fließmittel	PCE	40
Wasser	-	209

3.2 Hydrothermale Behandlung

Der UHPC wurde in einem 10-Liter-Intensiv-Mischer der Fa. Eirich gemischt und in entsprechende Silikonformen gegossen. Am nächsten Tag wurden die Zylinder entschalt und bis zur hydrothermalen Behandlung bei 23 °C unter Wasser vorgelagert. Die Behandlung erfolgte im Autoklaven (Abb. 1) bei 185 °C und 1,1 MPa. Anschließend lagerten die Proben bis zur Prüfung nach 28 d erneut unter Wasser. Die Referenzproben wurden bis zur Prüfung ununterbrochen bei 23 °C unter Wasser gelagert.

Variiert wurden die Vorlagerungszeit (zwischen 3 d und 27 d) und die Haltezeit (zwischen 0 h und 8 d). Eine Haltezeit von 0 h bedeutet, dass die Probe aufgeheizt wurde und bei Erreichen der Maximaltemperatur wieder abgekühlt wurde. Die Heizrate betrug bei allen Proben 1,5 K/min, die Abkühlrate 0,3 K/min.

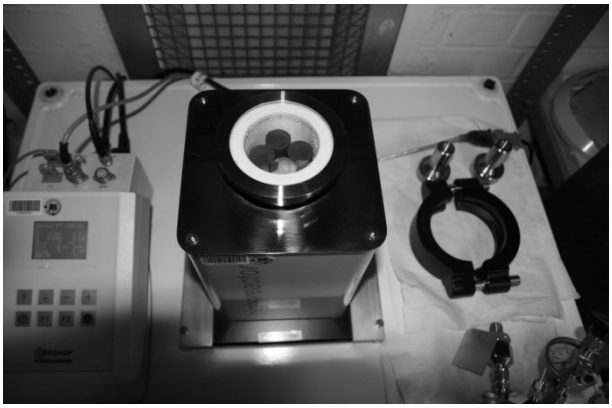


Abb.1: geöffneter Autoklav (Bergmann BR-300) mit Zylinderproben. Innendurchmesser des Autoklaven ≈ 6 cm.

3.3 Festigkeit

Die Druckfestigkeiten wurden mit den Prüfsystemen TONIPRAX der Fa. Toni und MTS 1000 kN ermittelt. Dabei wurde die Laststeigerung entsprechend der Probenmaße und der DIN EN 12390-3 [14] auf 960 N/s angepasst. Ein direkter Vergleich mit anderen, üblicherweise verwendeten Probekörpermaßen ist nicht möglich, da die Umrechnungsfaktoren sowohl von der Probengröße als auch von der Festigkeit abhängen [15]. Daher wurden alle Festigkeitswerte auf die bei den Zylindern ermittelten Referenzwerte (28 d Wasserlagerung) bezogen. Für jedes Behandlungs-regime (Vorlagerungs- und Haltezeit) wurden jeweils 8 Zylinder verwendet.

3.4 Phasenbestand

Die Bestimmung des Phasenbestandes erfolgte mit einem Röntgendiffraktometer Rigaku Ultima 4 (Cu-Kα; Bragg-Brentano; DTex-Detektor; Winkelbereich 5 – 65°; Geschwindigkeit 0,2 °/min). Neben Pulvern wurden auch ganze Prüfkörper gemessen. Hierbei wurde die Oberfläche der Zylinder lediglich angeschliffen und orientiert in einen speziellen Probenhalter eingespannt. Ein Vergleich beider Methoden zeigte eine sehr gute Übereinstimmung. Es sind demnach beide Präparationsarten zur qualitativen Analyse und auch zur quantitativen Abschätzung geeignet. Die Vorteile der Messung an ganzen Prüfkörpern sind der geringere Präparationsaufwand und die Möglichkeit, den Prüfkörper weiterzuverwenden.

4. Ergebnisse und Diskussion
4.1 Festigkeit

Die 28 d-Festigkeiten für die unterschiedlichen Behandlungsregime sind in Abbildung 2 dargestellt. Jede hydrothermale Behandlung führt zu einer höheren Festigkeit im Vergleich zur einfachen Wasserlagerung (Referenz). Auch bei einer Behandlung ohne Haltezeit, bei der die Abkühlung direkt auf die Aufheizung folgt (gesamte Behandlungszeit etwa 10 h), ist eine Festigkeitssteigerung festzustellen.

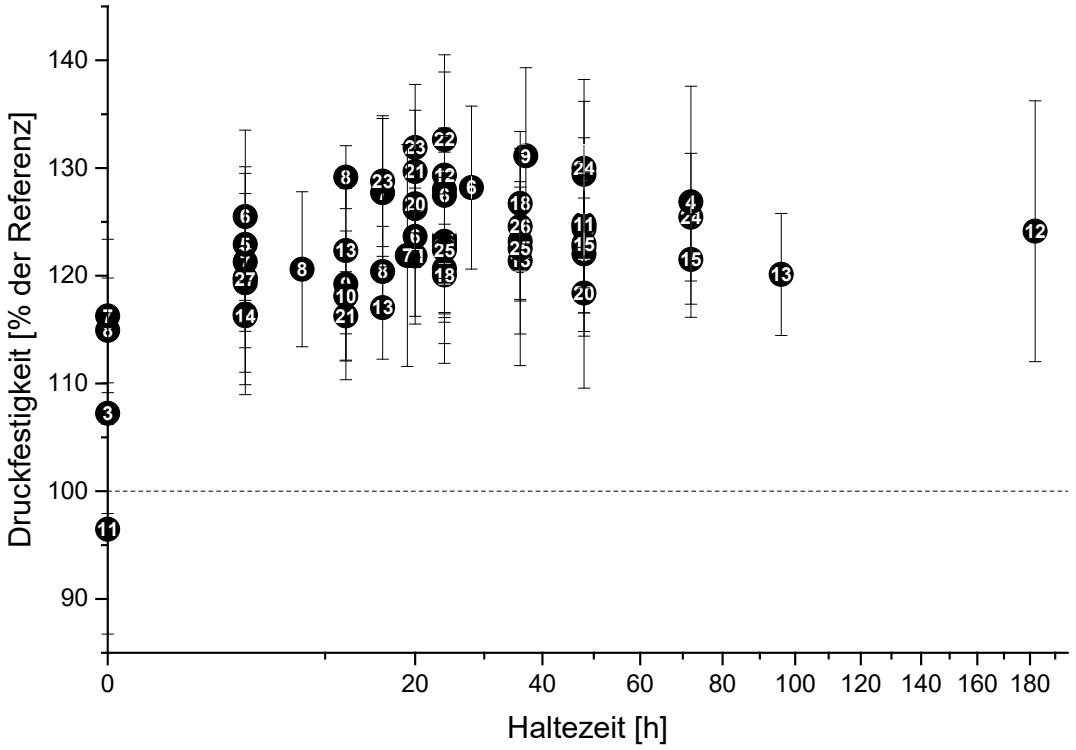


Abb.2: 28 d-Festigkeiten der hydrothermal behandelten Proben (185 °C / 1,1 MPa) in Abhängigkeit der Haltezeit. Die Vorlagerungszeiten sind jeweils in die Symbole eingetragen (in d). Die 28 d-Festigkeit der Referenzproben ist markiert (100 %).

Längere Haltezeiten führen zu höheren Festigkeiten, bis bei einer Haltezeit von etwa 20 h die höchsten Festigkeiten erreicht werden. Sie liegen etwa 25 % über der 28 d-Referenzfestigkeit. Längere Haltezeiten führen zu keiner weiteren Festigkeits-steigerung. Es ist jedoch auch keine deutliche Abnahme der Festigkeit feststellbar. Solch einen Festigkeitsverlust beschreiben jedoch Lehmann [6] und Yazıcı et al. [4] für UHPC bzw. RPC und bereits Altner and Reichel [16] für Normalbeton. Als Ursachen werden vor allem eine Kornvergröberung durch Reifung und Phasenumwandlungen diskutiert. Während in diesen Untersuchungen die Haltezeiten maximal 48 h betrugen, wurden hier auch außerordentlich lange Haltezeiten (72 – 186 h) geprüft. Die Festigkeiten sind dabei im Vergleich zu kürzeren Haltezeiten ebenso groß oder leicht geringer, aber immer deutlich größer (> 20 %) als die 28 d-Referenzfestigkeit. Möglicherweise sind die widersprüchlichen Ergebnisse auf die unterschiedlichen Mischungen zurückzuführen.

Eine Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit im Bereich zwischen 3 d und 27 d lässt sich nicht feststellen.

4.2 Phasenbestand

Auf den Phasenbestand wirkt sich die hydrothermale Behandlung deutlich aus. In Abbildung 3 sind die Diffraktogramme von zwei Proben mit unterschiedlichen Haltezeiten der Referenzprobe gegenübergestellt.

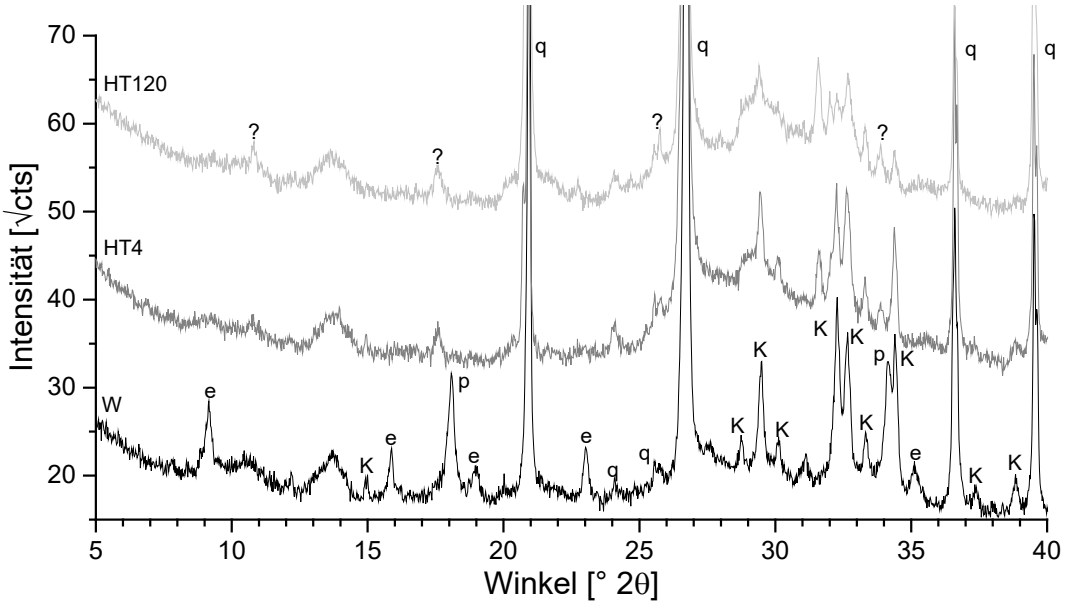


Abb.3: Diffraktogramme dreier unterschiedlich behandelter Proben.
W – wassergelagert, HT4 – 4h hydrothermal behandelt, HT120 – 120h hydrothermal behandelt.
Phasen: q – Quarz, e – Ettringit; p – Portlandit; K – Klinkerphasen; ? – nicht identifizierte Phase(n).

Bereits nach 4-stündiger Haltezeit ist kein Ettringit mehr vorhanden. Sobald Temperaturen über 70 °C erreicht werden, zersetzt er sich, Wasser wird frei und die Sulfat-Ionen werden an C-S-H gebunden [17]. Ebenso verschwindet Portlandit. Hier sind jedoch nach 4 h-Behandlung noch Reste vorhanden, bei längerer Haltezeit ist er nicht mehr nachweisbar. Portlandit reagiert bei den höheren Temperaturen mit dem vorhandenen SiO_2 (Mikrosilika) zu C-S-H-Phasen, was die Festigkeit steigert [6].

Die Menge der Klinkerphasen nimmt mit längerer Haltezeit langsam aber beständig ab. Es sind auch nach 120 h Hydrothermalbehandlung noch deutliche Mengen Klinker vorhanden. Diese stünden einer weiteren Hydratation zur Verfügung, bleiben aber ungenutzt. Möglicherweise könnte diese Klinkermenge ohne Festigkeitsverlust eingespart werden. Andererseits verbleibt der Restklinker als Reserve für eine hohe Alkalinität und bindet gegebenenfalls eindringendes Wasser und verhindert so einen betonschädigenden Wassertransport. Beides stellt die hohe Dauerhaftigkeit des UHPC sicher [2].

Während der Behandlung entsteht mindestens eine neue Phase, die noch nicht identifiziert werden konnte. Ihre Reflexe liegen bei den d-Werten (in Å): 8,26; 5,03; 3,45 und 2,68. Möglicherweise gehören einige Reflex zum Hydroxylellestadit [6].

Nicht nachgewiesen werden kann Tobermorit, da die charakteristischen Reflexe fehlen. Warum kein Tobermorit vorhanden ist, ist unklar. In anderen Systemen werden die

höchsten Festigkeiten beim Auftreten von Tobermorit festgestellt [8]. Er ist hier jedoch offensichtlich nicht die Ursache für die hohen Festigkeiten.

Eine tiefgreifende weitere Phasenumwandlung nach sehr langer Hydrothermalbehandlung, die zu einem Festigkeitsverlust führen könnte, war bei allen hier durchgeführten Untersuchungen nicht erkennbar.

5. Zusammenfassung

Durch eine hydrothermale Behandlung lässt sich bei UHPC eine Erhöhung der 28 d-Druckfestigkeit erzielen. Abhängig von der Haltezeit sind Steigerungen von über 30 % im Vergleich zur einfachen Wasserlagerung möglich. Die höchsten Festigkeiten bei der hier verwendeten Mischung und der Behandlung bei 180 °C / 1,1 MPa lassen sich bei etwa 20 h Haltezeit erzielen. Längere Behandlungszeiten führen zu keiner weiteren Steigerung, bewirken aber, im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Autoren [4, 6], auch keine abnehmenden Festigkeiten.

Es kann kein Tobermorit nachgewiesen werden. Er ist für eine Festigkeitssteigerung demnach nicht ursächlich.

Im UHPC sind auch nach der hydrothermalen Behandlung erhebliche Mengen an Restklinker vorhanden, was sich positiv auf die Dauerhaftigkeit auswirkt und gleichzeitig Potential für eine weitere Optimierung beinhaltet.

Danksagung
Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sachbeihilfe ME 1461/11-1) gefördert. Die Autoren danken BSc. Katja Gröger für die Unterstützung bei den Untersuchungen.

Literatur

[1] Schmidt, M.: *Von der Nanotechnologie zum Ultra-Hochfesten Beton*, In: 16. ibausil, Weimar. (2006) Vol. 2, S. 1405-1416.

[2] DAfStb: *Sachstandsbericht Ultrahochfester Beton*, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (ed), DAfStb-Heft 561, Beuth Verlag GmbH, Berlin, (2008) 126 S.

[3] Schmidt, M.; Fehling, E.; Fröhlich, S.; Thiemicke, J. (eds.) (2014): *Nachhaltiges Bauen mit ultra-hochfestem Beton: Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes 1182*, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau Heft 22, kassel university press, Kassel.

[4] Yazıcı, H.; Deniz, E.; Baradan, B.: *The effect of autoclave pressure, temperature and duration time on mechanical properties of reactive powder concrete*, Construction and Building Materials. 42 (2013) 0. S. 53-63. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.003.

[5] Müller, U.; Meng, B.; Kühne, H.-C.; Nemecek, J.; Fontana, P.: *Micro texture and mechanical properties of heat treated and autoclaved Ultra High Performance Concrete (UHPC)*, In: Fehling, E.; Schmidt, M.; Stürwald, S. (eds.), 2nd International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Kassel, Germany, Fehling, E., Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 10, Kassel University Press. (2008), S. 213-220.

[6] Lehmann, C. (2013): *Neue Perspektiven für Ultra-Hochleistungsbeton durch gezielte Beeinflussung des Nanogefüges,* Dissertation, Technische Universität Berlin / BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 193 S.

[7] Korpa, A.; Kowald, T.; Trettin, R.: *Phase development in normal and ultra high performance cementitious systems by quantitative X-ray analysis and thermoanalytical methods*, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 2. S. 69-76. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.003.

[8] Luke, K.: *Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C*, Cement and Concrete Research. 34 (2004) 9. S. 1725-1732. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.021.

[9] Shatat, M.R.: *Effect of hydrothermal curing on the hydration characteristics of artificial pozzolanic cement pastes placed in closed system*, Applied Clay Science. 96 (2014) 0. S. 110-115. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.032.

[10] Sakiyama, M.; Oshio, Y.; Mitsuda, T.: *Influence of Gypsum on the Hydrothermal Reaction of Lime-Quartz System and on the Strength of Autoclaved Calcium Silicate Product*, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan. 7 (2000) 289. S. 685-691. 10.11451/mukimate2000.7.685.

[11] Lehmann, C.; Fontana, P.; Müller, U.: *Evolution of Phases and Micro Structure in Hydrothermally Cured Ultra-High Performance Concrete (UHPC)*, In: Bittnar, Z.; Bartos, P.J.M.; Nemecek, J.; Smilauer, V.; Zeman, J. (eds.), 3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Prag, Springer-Verlag Berlin. (2009), S. 287-293.

[12] Heinz, D.; Urbonas, L.; Gerlicher, T.: *Effect of Heat Treatment Method on the Properties of UHPC*, In: Schmidt, M.; Fehling, E.; Glotzbach, C.; Fröhlich, S.; Piotrowski, S. (eds.), 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for High Perfomance Construction Materials, Kassel, Germany, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 19, Kassel University Press. (2012), S. 283-290.

[13] Bornemann, R.; Schmidt, M.; Fehling, E.; Middendorf, B.: *Ultra-Hochleistungsbeton UHPC - Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten*, Beton- und Stahlbetonbau. 96 (2001) 7. S. 458-467. http://dx.doi.org/10.1002/best.200100550.

[14] DIN EN 12390-3:2009, *Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

[15] Fládr, J.; Broukalová, I.; Bílý, P.: *Determination of Conversion Factors for Compressive Strength of HPFRC Measured on Specimens of Different Dimensions*, In: Toutlemonde, F.; Resplendino, J. (eds.), RILEM-fib-AFGC Int. Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete, Marseille, France, RILEM proceedings. (2013) Vol. pro087, S. 731-738.

[16] Altner, W.; Reichel, W.: *Betonschnellerhärtung*, 1 ed., VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, (1969).

[17] Odler, I.: *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*, In: Hewlett, P.C. (ed), Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th edition, Oxford, Butterworth-Heinemann (2003) - S. 241-297.

Autoren:

Dipl.-Min. Christian Selleng — Christian.Selleng@bam.de
Dr.-Ing. Patrick Fontana — Patrick.Fontana@bam.de
Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Birgit Meng — Birgit.Meng@bam.de

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Fachbereich 7.1 Baustoffe
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Fryda, H.; Berger, S.; Niepmann, D.; Kwasny-Echterhagen, R.

Impact of calcium sulphate type on hydration and properties of ettringite systems

1. Introduction

Many special properties of technical mortars, as rapid hardening, rapid drying or shrinkage compensation, can be achieved by combining calcium aluminate cements (CAC) and calcium sulfate to form ettringite ($C_6A\$_3H_{32}$) during their hydration. The composition of the pore solution is critical to precipitate this hydrate in good conditions. It is dictated by the solubility and dissolution rates of the different reactants. As shown in Table 1, calcium sulfate can differ from its source, its mineralogy and its production process. Therefore, they can exhibit very different behaviour and strongly impact the hydration course depending on its type and its amount [1, 2].

Table 1: The different types of calcium sulfate [3,4].

Hydration degree	Type	Solubility at 25°C	Comment
Dihydrate	$C\$H_2$	11.6 mmol/l	low dissolution rate
Hemihydrate	α - $C\$H_{0.5}$	42.7 mmol/l	low porosity and surface low dissolution rate
	β - $C\$H_{0.5}$	57.2 mmol/l	high porosity and surface high dissolution rate
Anhydrite	C$ III (α/β)	61.0 mmol/l	high dissolution rate
	C$ II	19.8 mmol/l	low dissolution rate
	C$ I	Insoluble	Insoluble

In a first part, this study compares the impact of seven different calcium sulfates on strength development and early shrinkage / expansion of self-levelling underlayment mortars (SLU). The second part studies the hydration of SLU model mortars prepared with two different types of calcium sulfates to make the link between the hydration course and the properties in application.

2. Experimental

2.1. Raw Materials and mortar composition

The calcium aluminate cement used is a $C_{12}A_7$ rich one (mineralogy in Table 2, Blaine fineness = 3000 cm^2/g). Calcium sulfates are detailed in Table 3 and Figure 1.

Table 2: Phase composition (XRD) of the Calcium Aluminate Cement

Phase composition (wt. %)						
$C_{12}A_7$	CA	C_3A	C_2AS	C_2S	C_4AF	Others
61.1	2.70	0.51	1.03	11.3	15.1	8.3

Seven complete SLU were prepared, based on the reference recipe F1 (Table 4) by varying the type of calcium sulfate used. Dosages of retarder and water retention agent were adjusted (Table 4) to keep constant the initial Vicat setting time and to assure the stability of the mix. In a second part, this study was carried out on a model SLU (recipe F4) containing only binders, setting regulators and quartz sand to make the interpretation easier. The modelling of the recipe is described by Pommay et al [5]. They

show that hydration kinetics, mechanical strength and mineralogy are close between the model and the reference. Therefore, it is considered that the hydration process of the model system (F4) is a good approximation of the real SLU (recipe F1). This model recipe has been used to prepare two mixes with two different calcium sulfates: the hemi-hydrate HH-1 (F4-HH1 recipe) and the anhydrite A-2 (F4-A2 recipe). The dosage of both retarder and water reducing agent is the same in the two mixes.

Table 3: Characteristics of calcium sulfate used in this study.

Name	Type
DH-1	Dihydrate
HH-1	Hemihydrate α/β
HH-2	Hemihydrate β
HH-3	Hemihydrate α
A-1	Anhydrite II
A-2	Anhydrite II
A-3	Anhydrite II

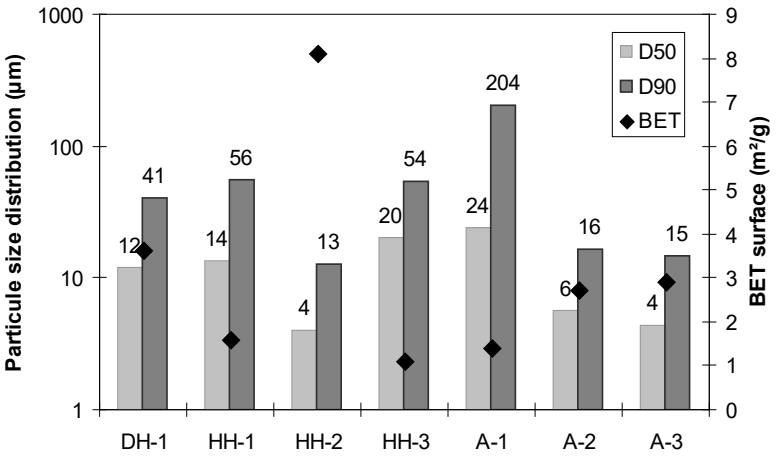


Figure 1: D50 and BET surface of calcium sulfates.

Table 4: Composition of the reference formulation (F1) and the model system (F4) ; adjustments of the reference recipe (F1) with respect to the sulfate source.

Component	Composition (wt.%)	
	F1 (Ref)	F4
CAC	20	20
Calcium sulfate	10	10
$CaCO_3$ filler (2.7 µm)	17.5	
$CaCO_3$ filler (30 µm)	15.8	
Quartz sand (140 µm)	8.2	**69.9**
Quartz sand (260 µm)	26.3	
Dispersible copolymer	1,5	
Li_2CO_3	0.05	0.05
Tartaric acid	0.09→0.12	**0.07**
Polycarboxylate ether	0.2	
Cellulose ether	0.1→0.12	
Surfactant	0.1	
Water (for 100% dry mortar)	24	**22**
W/B ratio	0.80	**0.73**

Calcium sulfate	TA(1) (wt.%)	WRA(2) (wt.%)
DH-1	0.09	0.10
HH-1	0.09	0.10
HH-2	**0.12**	0.10
HH-3	**0.08**	**0.12**
A-1	**0.06**	**0.12**
A-2	**0.06**	0.10
A-3	**0.08**	0.10

(1) Tartaric Acid (retarder)
(2) Water Retention Agent.

2.2. Mortar: preparation and performances in application

Formulations were prepared at 23°C using a Rayneri Turbotest mixer equipped with a ½ anchor blade/impeller. Microcalorimetry was performed on about 5g of mortar poured in a plastic vial 4min after mixing (TAM Air from AB, 23°C). The first 45min after mixing were lost due to the initial heat flow peak corresponding to the introduction of the sample. Compressive strengths were measured at 2h, 6h and 24h on 2x2x16cm^3 samples stored at 23°C 50% RH. Early shrinkage/expansion was measured during the first 24 hours at 23°C 50% RH (2x2x 25 cm^3 rectangular or 36x6.5x6.5cm^3 triangular prisms). Vertical walls of the prisms were freely movable and allow to continuously measuring horizontal size variation of the mortars even before setting. The resulting

curves are characterised by three parts (Figure 2): a flat one (fluid mortar); a decreasing one (chemical shrinkage at the very beginning of the solid structuration); an increasing one (expansion during the hardening period). If this expansion is high enough, the final linear change at 24h can be close to stability (compensate shrinkage).

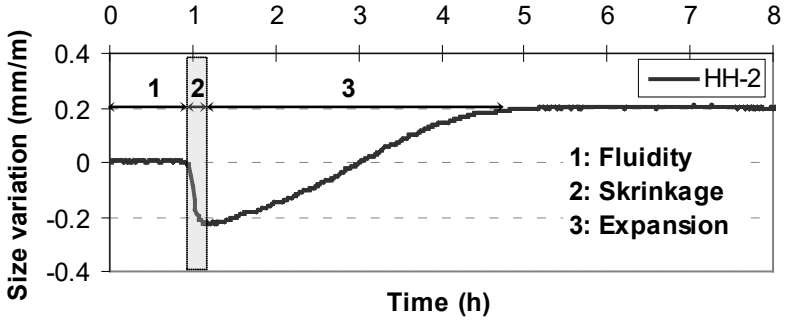


Figure 2: Example of early shrinkage/expansion of a SLU showing three stages.

2.3. Characterisation of solid and liquid phase

Hydrated samples were washed with acetone, dried at ambient temperature to stop hydration reaction and milled (< 100µm). Thermogravimetric analyses were performed on a TGA Netzsch STA 449 F3 Jupiter (10°C/min under Argon). Crystalline phases were determined by Rietveld XRD (Brucker D8 advance Cu kα 1.54 Å 40kV 45mA 5°/min). The phase proportions were normalised to the initial quartz content.

Calcium sulfate suspensions in pure water (20°C isothermal) were prepared to compare their dissolution kinetic. At 200g/l, the liquid phase was analysed at 5min (this time allow to reach the conductivity plateau and avoid any gypsum precipitation). Solid and colloidal particles are removed by the technique of ultra-filtration under pressure (cutting threshold of 3000 Dalton). At 0.5g/l, the conductivity of the suspension was continuously monitored during 10min.

For mortar, the solid and liquid phases were separated 5min and 30min after mixing by centrifugation of 500g of fresh material and then ultrafiltration of the liquid part. The pH of the filtrates was measured before the liquid being stabilized by acidification (to 5 vol.% of concentrated HNO_3). The chemical composition of liquid phase was then measured by ICP using an OES Optima 8300DV (PerkinElmer).

3. Results and discussion

3.1 Strength development and early shrinkage / expansion of a SLU

Early age compressive strength results with seven different calcium sulfates are shown in Figure 3 (reference recipe F1). Except with A-1 and A-2 anhydrites all the mortars show a compressive strength close to 5MPa or above at 2h and thus they are already walkable at this time. The best compressive strength at 2h (10.8MPa) is achieved with another anhydrite: A-3. Dihydrate and hemihydrate provide similar performances at 2h. At 6h and even more so after 24h, three groups can be distinguished for strength: (i) hemi-hydrates with the quickest hardening rate and the highest 6h and 24h compressive strength above 25MPa, (ii) dihydrate and anhydrite A-3 with an intermediate behaviour and a strength at 15MPa, (iii) anhydrite A-1 and A-2 with the lowest hardening rate and strength.

Size variation at 24h of the same recipes (Figure 4) allows the discrimination of the same three groups as for compressive strength: (i) hemihydrates achieved the best shrinkage compensation, (ii) dihydrate and anhydrite A-3 show a slight shrinkage and (iii) the other anhydrites lead to a strong shrinkage with no expansion observed.

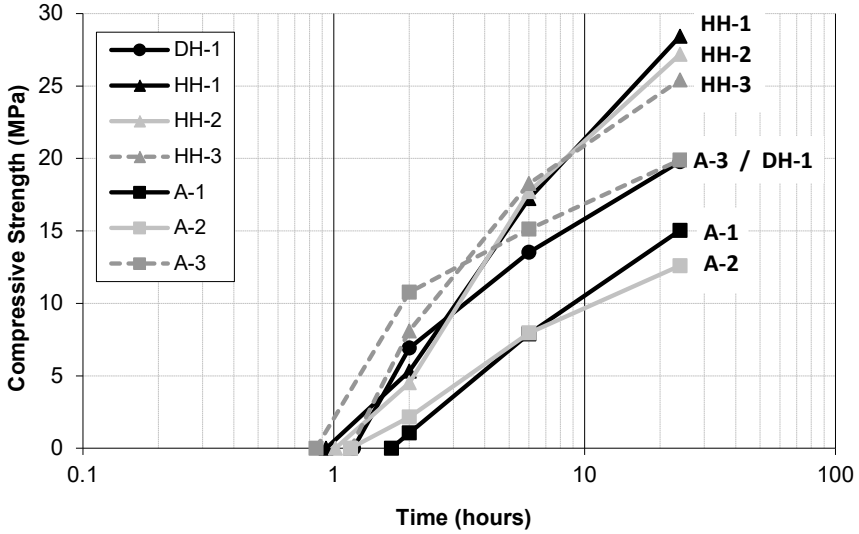


Figure 3: Impact of calcium sulfate source on the compressive strength of a SLU (ref F1).

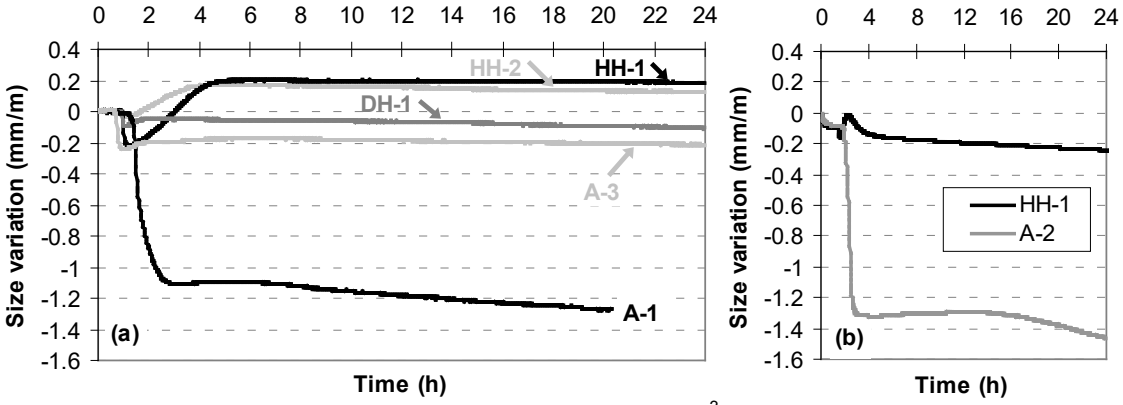


Figure 4: Plastic shrinkage/expansion in SLU (a) 2x2x25cm^3 prism, (b) 36x6.5x6.5cm3 prism.

Figure 5.a shows pH, calcium, sulfate and alkalis ions concentration reached after 5 minutes in calcium sulfate suspensions. Looking at the three groups of calcium sulfate, there seems to be a good agreement between their behaviour in formulation and their solubility (SO_4^{2-} concentration) in pure water.

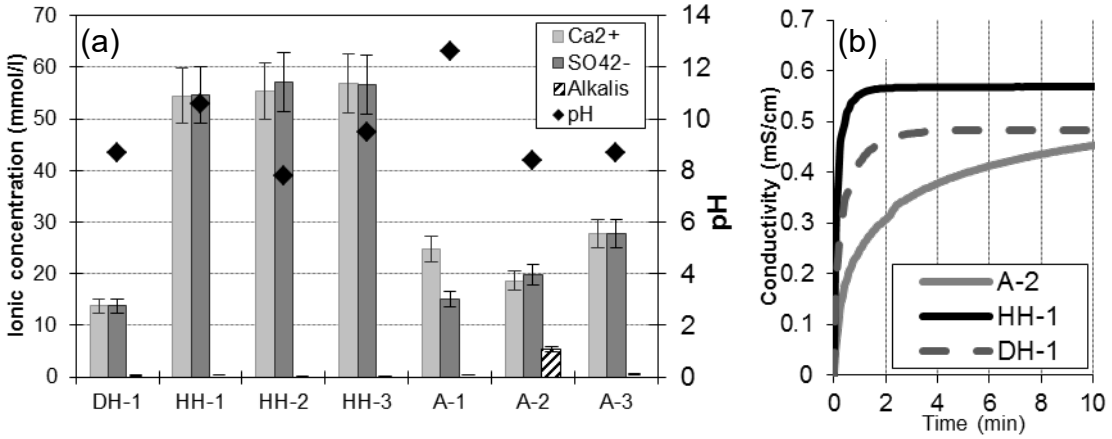


Figure 5: (a) pH, Ca^{2+}, SO_4^{2-} and alkalis content at 5min in calcium sulfate suspension (200g/l); (b) dissolution rate of 3 calcium sulfates determined by conductivity at 0.5g/l and 20°C.

The hemihydrate group combines the highest solubility with the highest strength and shrinkage compensation. Their performances in reference SLU (F1) at 6h and 24h are

very close. There is no significant differences between α (HH-3) and β (HH-1 and HH-2) type or between the coarsest (HH-1 and HH-3) and the finest (HH-2, which has a specific surface five to seven time higher than the others). Their common characteristic is the sulfates ions concentration after 5min in suspension (200g/l).

The last group, including the anhydrites A-1 and A-2 which have a limited solubility at 5min, leads to the lowest performances. Despite strong differences in pH and particle size distribution between A-1 and A-2, their solubility at 5 minutes and their subsequent performance in formulation are close. For A-1, Figure 5 shows also that the ratio C/$ is higher than one. This is explained by the presence of a small amount of calcium hydroxide in this product which is confirmed by the high pH value.

The solubility at 5 min of the last anhydrite, A-3, is intermediate between that of the other ones and the hemihydrates. This result is in good agreement with the previous correlation as it exhibits also intermediate performances. This solubility value, close to 28mmol/l, is higher than the theoretical solubility of anhydrite II which is about 20mmol/l (Table 1). A small amount of hemihydrate or a lower burning temperature could increase the solubility of this product. The dihydrate DH-1 exhibits the lowest solubility in accordance with the literature. This is not in agreement with its intermediate level of performances. The correlation between solubility and performances seems to be a too simple approach in this case. Figure 5.b show that a comparison of the dissolution rates is more relevant. In fact, the dissolution rate of DH-1 is intermediate between the ones of hemihydrate HH-1 (the highest) and anhydrite A-2 (the lowest) and thus it is in accordance with the previous results. Unfortunately, it is not yet possible to extend these results to all the tested calcium sulfates because the dissolution rate measurements are not available for all of them.

To conclude, the most important parameter to control strength or dimensional variations seems to be the solubility/dissolution rate of the calcium sulfate itself (1st order parameter). These differences of solubility are well explained by the mineralogy. They impact probably the amount of calcium and sulfate released in the pore solution of the SLU and thus the saturation indexes of hydrates. Particle size, pH, specific surface or soluble alkalis content seem to have a lower impact than solubility (2nd order parameter).

3.2 Impact of calcium sulfate on the hydration of the model SLU

A model SLU (F4 recipe) was prepared to compare the influence of HH-1 and A-2 on the hydration. Figure 6 shows the heat flow development of the model SLU F4.

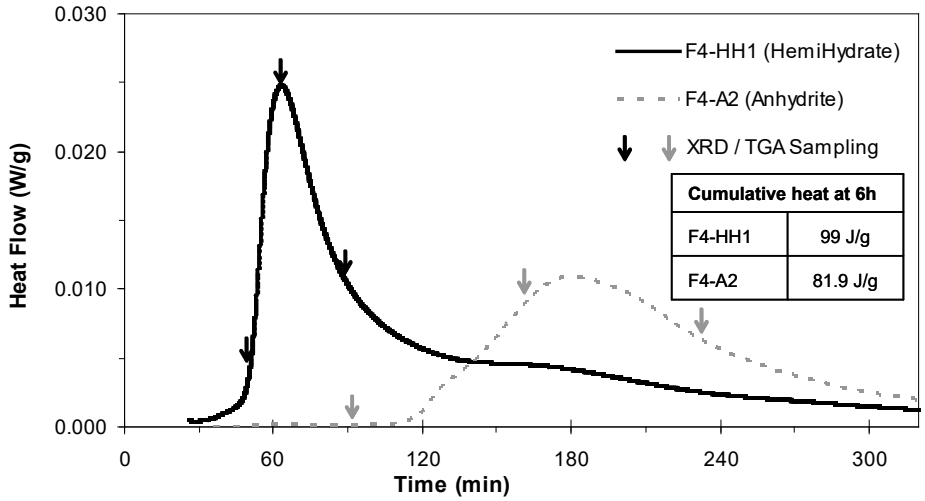


Figure 6: Impact of calcium sulfate source on the heat flow development of the model SLU F4.

The arrows correspond to the time when a sample was collected for XRD and TGA analysis. The main precipitation starts earlier for HH1 and is more rapid as revealed by a sharper and more intense peak from 45min to about 90min. Cumulative heat flow is also higher suggesting a higher degree of hydration with HH1. XRD shows (Figure 7) that its corresponds to a rapid and continuous precipitation of ettringite resulting from the simultaneous reaction of $C_{12}A_7$ and hemihydrate, both phases being almost fully depleted after 24h (Figure 8). A small amount of dihydrate (gypsum) and AH_3 is formed during this phase. An early transformation of hemihydrate in gypsum is not observed in this case as it has been observed in other cases with a CA-rich CAC [6]. These observations suggest that the reaction of hydration with HH1 is Reaction (1):

$$¼\ C_{12}A_7 + 3\ C\$H_{0.5} + 32.75H_2O \rightarrow C_3A(C\$)_3H_{32} + ¾\ AH_3 \quad (1)$$

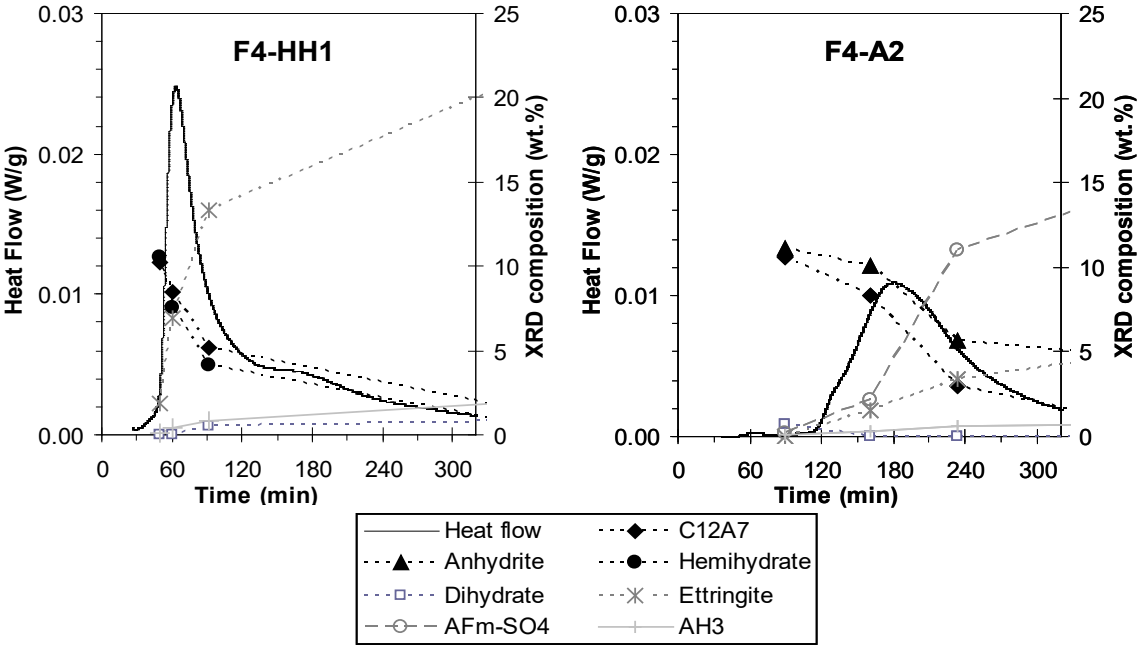


Figure 7: Mineralogy and heat flow of the model SLU prepared with HH-1 and A-2.

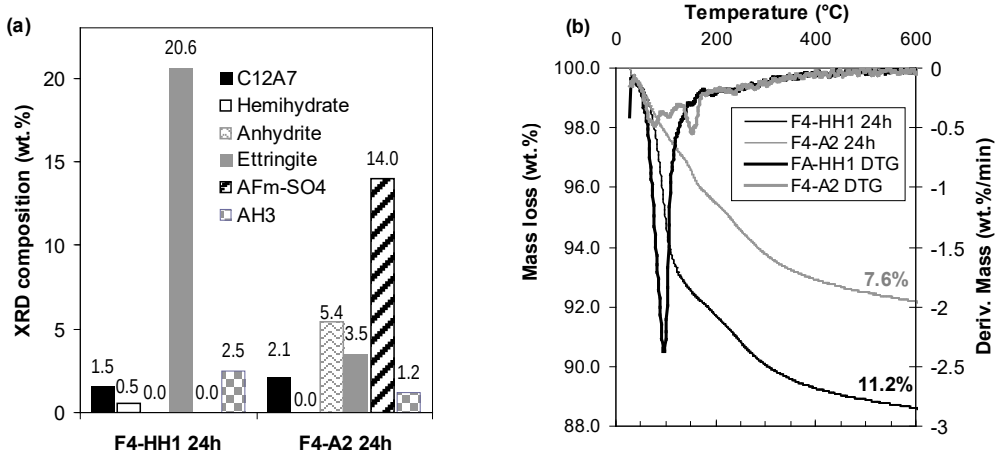


Figure 8: Composition of the model SLU prepared with HH1 and anhydrite A2 after 24h of hydration, (a) XRD, (b) TGA.

With the anhydrite A-2 the reaction is strongly different. After a limited and transitory precipitation of gypsum at about 65min, the main precipitation starts from 115min. Calcium monosulfoaluminate is formed simultaneously to ettringite and AH_3, according

to the reaction (2) below. At 24h, calcium monosulfoaluminate (AFm-SO_4) is the main hydrate (Figure 8) and the degree of hydration is lower with a significant quantity of anhydrite not reacted. The amount of bound water is also much lower as shown by TGA: 7.6 wt.% against 11.2 wt.% for HH-1 recipe. It results from the lower degree of hydration and the lower water consumption of Reaction (2) compared with Reaction (1).

¼ $C_{12}A_7$ + C$ + 12.75(14.75) H_2O → $C_3A(C\$)H_{12(14)}$ + ¾ AH_3 (2)

The analysis of the pore solution (Figure 9) shows that the A-2 recipe exhibits a concentration of calcium and sulfate much lower than the HH1 recipe, which reflects the difference of solubility of the calcium sulfate alone. The ionic concentrations remain almost stable during the first 30min with A1, in accordance with the lower reactivity observed by calorimetry.

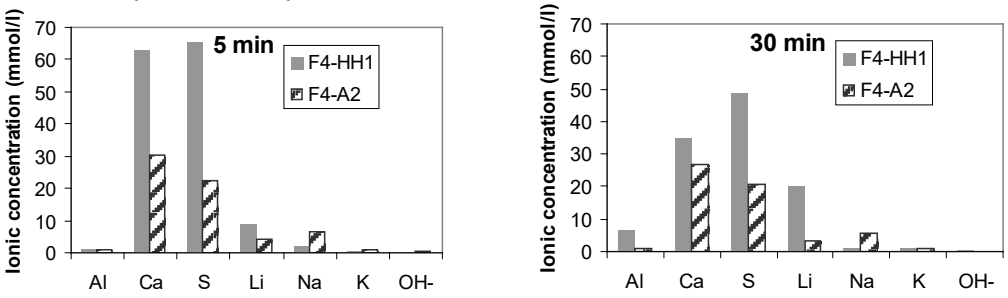


Figure 9: Pore solution composition of the model SLU after 5min and 30min of hydration.

To summarise the experimental observations, the best performance systems are mainly composed of ettringite (and small amount of AH_3), whereas lower strength and less efficient shrinkage compensation is linked to the lower ettringite content and the presence of calcium monosulfoaluminate hydrate as major hydrate. This performance loss is also correlated with a lower amount of calcium and sulphate ions in the initial pore solution, which is directly influenced by the solubility of the calcium sulfate itself, at least for six of the seven sulfates studied. By which mechanism this relation can be explained?

In case of hemihydrate HH1, only ettringite is formed and there is no more hemi-hydrate at 24h, showing a high degree of hydration. In the case of anhydrite A-2, only a small amount of ettringite is formed and the main hydrate is calcium monosulfoaluminate hydrate. This could be explained by a quick decrease of the sulphate ions concentration during hydrate precipitation, which could be due to a too slow dissolution rate of anhydrite to continuously feed the pore solution. The high amount of remaining anhydrite at 24h, showing a low degree of hydration, supports this hypothesis. These hypotheses would need to be confirmed by performing pore solution analysis at later time and by following the saturation indexes.

The lower degree of hydration and the lower quantity of ettringite formed leads to a higher porosity due to a lower volume of hydrates (12.9cm^3 for HH1 to be compare to 9.7cm^3 for A2 at 24h for 100g of mix). This explains the lower hardening rate and the lower strength obtained with A-2.

About the size variations, the exact mechanism of expansion resulting from ettringite precipitation is not totally understood. However, the more generally accepted hypothesis is the crystallisation pressure theory [7-8]. When ettringite crystals are confined, their growth exerts a pressure on the solid surface that can be a pore wall. This pressure is proportional to the sursaturation degree of ettringite directly resulting from the pore solution composition. According to this theory, the absence of expansion with A-2 can be explained by several factors. First the quantity of ettringite is much

reduced, especially during the second phase of the hardening process during which ettringite crystals grow in a confined structure. Second the porosity is still high during the ettringite growth resulting in a less confined crystallisation. Third the saturation degree of ettringite could be lower, resulting in a lower crystallisation pressure.

4. Conclusions

Seven calcium sulfates have been compared in a self-levelling underlayment made with a $C_{12}A_7$ rich CAC. Among the available calcium sulfates characteristics (solubility, surface, particle size distribution, pH at 5min), solubility is the parameter which best explain the performance variation. Hemi-hydrates are much more soluble than anhydrites, resulting in quicker hardening, higher strength and better shrinkage compensation. The high solubility of hemihydrate allows a higher degree of hydration and a higher degree of oversaturation with respect to ettringite at 5min.

The lower solubility and the lower dissolution rate of anhydrite leads to less ettringite being formed whereas the precipitation of calcium monosulfoaluminate hydrate is favoured. In this case the lower performance of the SLU can be explained by a lower volume of hydrates and a lower crystallisation pressure. However, the group of anhydrites is less homogeneous than that of the hemi-hydrate one due to difference of solubility.

Gypsum which leads to intermediate properties is less soluble than anhydrites but it dissolves faster. It shows that beyond the solubility of calcium sulfates, their dissolution rate is probably a key parameter.

References

[1] Murat M. Structure, cristallochimie et reactivité des sulfates de calcium. Coll. Int. RILEM, Sulfates de calcium et matériaux dérivés, St-Remy-les-Chevreuse, May 1977, pp. 59-172.

[2] Bayoux J-P, Bonin A, Marcdargent S, and Verschaeve M. Study of the hydration properties of aluminous cement and calcium sulphate mixes. Calcium Aluminate Cements. Proceedings of the International Symposium, London, 1990. Mangabhai R J (Ed.), London E & FN Spon, 1990, pp. 320–34.

[3] Odler I, Special Inorganic Cements. Modern Concrete Technology, Oxon, Taylor & Francis, 2000, pp. 205-215.

[4] Barriac P, Amathieu L and Castelli C. Cinétique de dissolution des sulfates de calcium. Lafarge plâtres, 1987, unpublished study.

[5] Pommay J, Fryda H, Bordet F and Tourlakis D. Action mechanism of admixture in ettringite systems. Proceedings of Calcium Aluminate Cements Conference, Avignon, 2014. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL (Eds). IHS BRE Press, 2014.

[6] Stabler C, Breunig C, Goetz-Neunhoeffer F, Neubauere J, Fryda H and Kwasny-Echterhagen R. Impact of different calcium sulfate sources on the early hydration of two different grades of calcium aluminate cement, Proceedings of Calcium Aluminate Cements Conference, Avignon, 2014. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL (Eds). IHS BRE Press, 2014.

[7] Scherer G W. Stress from crystallization of salt. Cement and Concrete Research, 2004, 34, 1613-1624.

[8] Bizzozero J, Gosselin C and Scrivener K L. Expansion mechanism in ettringite systems. Proceedings of Calcium Aluminate Cements Conference, Avignon, May 2014. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL (Eds). IHS BRE Press, 2014.

Gang Dong, Wensheng Zhang, Hongtao Zhang, Jiayuan Ye, Hongxia Wang

Determination of degree of reaction of fly ash and slag in composite cement pastes

1. Introduction

The need to limit the environmental impact of cementitious materials and to dispose of by-products such as fly ash and slag leads to the increasing use of supplementary cementitious materials (SCMs). In order to better understand the factors affecting the rate of reaction of SCMs, it is essential to have a good method to evaluate the degree of reaction of fly ash and slag in composite cement pastes.

There are many experimental techniques used to measure the degree of hydration of Portland cement, such as measuring the heat of hydration, the nonevaporable water content, and the amount of calcium hydroxide produced in the hydration reactions. However, all of these methods are based on comparison of measured parameters with the predicted or measured parameters for a fully hydrated paste. When SCMs are incorporated into Portland cement, the system becomes more complex. These methods cannot be used to separate the reaction of the SCMs from the reaction of the clinker phases.

The technique which has been used most widely to try and measure the reactions of SCMs in composite cement pastes is selective dissolution [1-5]. The intention of such methods is that the unreacted clinker phases and the hydrates from the clinker and the slag or fly ash reaction are dissolved, leaving only the unreacted slag or fly ash as a residue. However, recent work by Haha and Kocaba [6-7] indicate that large, non-quantifiable systematic errors remain as different assumptions lead to large differences in the quantity of fly ash or slag reacted. This probably explains why different authors report very different amounts of slag or fly ash reaction in similar systems.

In the past 30 years, backscattered electron image analysis(BSE-IA) has been used to determine cement hydration degree by acquirement of unhydrated cement volume fraction in cement pastes[8-12]. This method can also be developed to study the degree of reaction slag and even fly ash in blended systems [6-7, 13-17]. Backscattered electron images (BSE/IA) allow phases to be identified according to their grey level, which depends on their average atomic number. This technology includes well polished specimen preparation, BSE image taking and image processing.

For cement clinker-fly ash-slag composite cementing systems, the situation becomes much more complicated. Little information has been obtained about the degrees of reaction of fly ash and slag in composite cement pastes. In this paper, a method to measure the reaction degree of fly ash and slag in composite cementing system is developed.

2. Materials and methods

2.1 Materials

Cement: P.I type Portland cement with specific surface area 349m^2/kg.

Fly ash: Taken from Henan Xingyang Power Plant. The specific surface area of the fly ash is 219m^2/kg.

Slag: Taken from Baosteel Group Corporation. The specific area of the slag is 412 m^2/kg.

The chemical compositions of cement, fly ash and slag are given in Table 1.

Table 1

Chemical composition of cement clinker, fly ash and slag in wt%

	Cement clinker	Fly ash	Slag
SiO_2	21.78	53.29	33.54
Al_2O_3	5.17	25.67	14.83
Fe_2O_3	3.24	7.96	1.20
CaO	62.03	3.41	40.06
MgO	3.36	1.43	8.43
SO_3	1.97	1.1	0.12
Na_2O Eq	-	0.33	-
LOI	0.93	3.68	-1.49
Density[10^3kg/m^3]	3.18	2.28	2.97

2.2 Mix design and sample preparation

Cement paste with water/binder ratio 0.40 and SCMs(Fly ash and slag) content of 30% by mass of the total cementitious materials was prepared (Table 2) . The paste was mixed by a mechanical mixer and casted in 30mm×30mm×30mm steel mould. It was removed from the mould after 24h and cured in water at 20℃until the ages of 3d, 28d and 90d. To stop hydration, the samples were split into small pieces and soaked in anhydrous alcohol for 10d at the end of designated curing ages.

Table 2

Mix proportion of the composite cement paste/g

Cement	Fly ash	Slag	Gypsum
342.1	50	100	7.9

2.3 Preparation of flat-polished specimens of cement paste for Backscattered electron image analysis

2.3.1 Epoxy impregnation

The samples were oven-dried at 40℃until constant mass in order to facilitate the penetration and polymerization of epoxy resin. After that, the samples were encased and impregnated under vacuum with low viscosity epoxy resin (SpeciFix-20) in Struers Cito Vac Vacuum-impregnation unit (Fig.1). The mix proportion for epoxy resin and curing agent is 7:1.

Fig.1 Vacuum-impregnation unit (CitoVac)

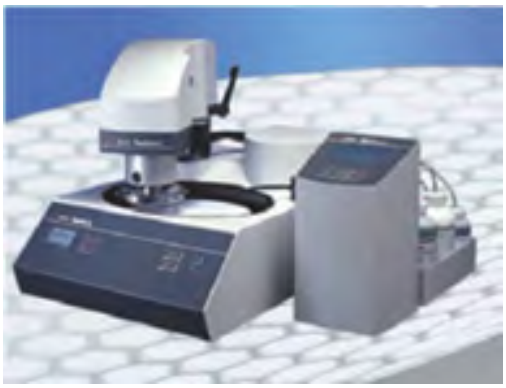


Fig.2 StruersTegraPol automatic grinding and polishing unit

Epoxy resin was put into vacuum impregnation unit to remove the bubbles during string. The time for epoxy resin pumping was 10min, and the pressure was 0.25 bar. Then the samples were put into impregnation mould in vacuum impregnation unit to remove the air in the pore. The time for pumping is 2min and the pressure was 0.25 bar. Epoxy resin was put into impregnation mould, keep the pressure in vacuum impregnation unit for 1 min, then venting to recover the pressure. The epoxy resin was cured 12-24h at room temperature to allow sufficient hardening of the resin.

2.3.2 Grind

The samples were ground with Struers Tegra Pol antuomatic grinding and polishing unit. MD-Piano220 and MD-Piano500 diamond grinding disc were used for coarse grinding. The grinding time was 2 min, the pressure was 30N, and the rotate speed was 300rpm. MD-Allegro diamond grinding disc was used for fine grinding, combined with 9μm DIaPro Allegro diamond grinding agent. The grinding time was 2 min, the pressure was 30N, and the rotate speed was 300rpm.

2.3.3 Polish

The samples were polished with diamond polish agent and DP-Dac stain woven acetate polish cloth. The fineness of diamond polish agents were 9μm, 3μm, and 1μm. The time for each polishing stage was 2 min.

2.3.4 Dry and store

After polished, the samples were dried with hair drier and stored in sealed plastic bags.

2.4 Backscattered electron imaging

The polished samples were studied in backscattered electron (BSE) mode using a FEI Quanta 250 ESEM at an accelerating voltage of 20 kV. The working distance is 10mm. Samples were viewed at 1000× magnification, which gives a field view of 298×257μm pre frame. Each frame was digitized to 1024×884 pixels with a pixel spacing of 0.29μm.

For the BSE imaging, the spot size was chosen to have a good resolution of the images. The brightness and contrast settings were adjusted so that the contrast between the unreacted cement, unreacted fly ash, unreacted slag, reacted cement, reacted fly ash, reacted slag and voids were optimized to facilitate the identification of

different phases in the samples. The same settings were applied for all frames to ensure consistency.

2.5 Image analysis

The BSE images can be analysed to get volume fractions of phases in cement pastes, based on application of segmentation methods. The segmentation of the unreacted cement clinker, fly ash and slag particles was obtained using a combination of image analysis techniques such as grey level threshold, and specific morphological filtering. The area fractions obtained from a 2D cross-section are equal to volume fractions obtained from the 3D real structure when materials have a random and isotropic nature. The microstructure of cement paste can be considered to satisfy those stereological conditions [18].

As cementitious materials are heterogeneous, phase quantification by image analysis is usually done on a large number of fields in order to take into account the variations from the one field to the other. For a cement paste, Scrivener et al[8] showed that ten fields at 400× magnification were sufficient to give a standard error of around 0.6%. Another statistical analysis[19] showed that a set of 30 images at 200× magnification gave a mean with an error of <0.2% in pastes and mortars. Feng Shuxia et al[13] showed that unhydrated cement could be distinguished and resolved in BSE images at magnification 250× for both neat cement paste and slag blended cement paste. To provide a 95% degree of confidence and control the relative error within 5%, the number of fields required was only 3 at magnification 250× and was 48 or 49 at magnification 1000×. The higher the magnification used, the greater the natural variation between images, so more fields must be measured to obtain a representative result. In this study, 50 fields were analysed at 1000×.

The phases were discriminated on the basis of the grey level histogram and visual information such as particle size, shape and texture. Spot analysis and mapping of EDS were used to confirm the phase where necessary.

Image analysis of BSE images was carried applying different filters to the BSE images to get the volume fraction of unreacted cement, unreacted fly ash, unreacted slag, reacted cement, reacted fly ash, reacted slag and voids.

It is not possible to segment the fly ash, slag and cement purely due to the overlap. The method for segmentation of the unreacted fly ash particles was similar to the procedure reported in the literature[6]. In order to isolate slag and portlandite, which have similar backscattered coefficients, chemical maps of Magnesium were acquired because it is only present in slag and not in portlandite. A silicon drift detector (SDD), type X-MAX50 Detector from Oxford instruments analytical Ltd was used which has a guaranteed peak resolution change of less than 1 eV at MnKα between 1,000 and 100,000 cps. This ensures accuracy of results and speed of analysis while delivering greater user productivity and quality of information. It also has a large active detecting area of 50mm^2(compared to 10mm^2 for the conventional EDS detector) and at the same time achieve very good energy resolution of 129eV (Mn Kα) at 100,000 cps.

For slag blended cement pastes and composite cementing systems, the procedure

consisted of: (1) Acquisition of 50 BSE images(recorded in 30s) combined with Mg maps(recorded in 1min), at a nominal magnification of ×1000 , at an accelerating voltage of 20kV and a number of counts between 80,000 and 100,000 cps. (2) Image analysis processing which combined the BSE image with the Mg map. The grains of unreacted slag were identified when the grey level of the pixel corresponded to the slag(from the BSE image) and contained Mg(from the EDS mapping image). (3) Calculation of the degree of reaction.

2.6 Calculations of the degree of cement hydration, degree of reaction of SCMs

The volume fractions of cement, fly ash and slag in the paste before hydration can be calculated as:

$$V_{(0)cem}=\frac{\frac{m_{cem}}{\rho_{cem}}}{\frac{m_{FA}}{\rho_{FA}}+\frac{m_{slag}}{\rho_{slag}}+\frac{m_{cem}}{\rho_{cem}}+\frac{m_{H2O}}{\rho_{H2O}}}\times 100\% \quad (1) \qquad V_{(0)FA}=\frac{\frac{m_{FA}}{\rho_{FA}}}{\frac{m_{FA}}{\rho_{FA}}+\frac{m_{slag}}{\rho_{slag}}+\frac{m_{cem}}{\rho_{cem}}+\frac{m_{H2O}}{\rho_{H2O}}}\times 100\% \quad (2)$$

$$V_{(0)slag}=\frac{\frac{m_{slag}}{\rho_{slag}}}{\frac{m_{FA}}{\rho_{FA}}+\frac{m_{slag}}{\rho_{slag}}+\frac{m_{cem}}{\rho_{cem}}+\frac{m_{H2O}}{\rho_{H2O}}}\times 100\% \quad (3)$$

Where:

$V_{(0)cem}$: volume fraction of cement clinker in composite cementing system before hydration;

$V_{(0)FA}$: volume fraction of fly ash in composite cementing system before hydration;

$V_{(0)slag}$: volume fraction of slag in composite cementing system before hydration;

m_{cem} : mass of cement in 100g binder, g;

m_{FA} : mass of fly ash in 100g binder, g;

m_{slag} : mass of slag in 100g binder, g;

m_{H2O} : mass of water needed for 100g binder by w/c ratio, g;

ρ_{cem} : specific gravity of cement, 3.18g/cm^3;

ρ_{FA} : specific gravity of fly ash, 2.28g/cm^3;

ρ_{slag} : specific gravity of slag, 2.97g/cm^3;

ρ_{H2O} : specific gravity of H_2O, 1.0g/cm^3;

The volume fraction of each phase in the sample can be calculated as:

$$\alpha_{cem}(\%)=(1-\frac{V_{(t)cem}}{V_{(0)cem}})\times 100 \quad (4) \qquad \alpha_{FA}(\%)=(1-\frac{V_{(t)FA}}{V_{(0)FA}})\times 100 \quad (5) \qquad \alpha_{slag}(\%)=(1-\frac{V_{(t)slag}}{V_{(0)slag}})\times 100 \quad (6)$$

Where:

$\alpha_{cem}(\%)$: degree of hydration of cement,%;

$\alpha_{FA}(\%)$: degree of reaction of fly ash,%;

$\alpha_{slag}(\%)$: degree of reaction of slag,%;

$V_{(t)cem}$: volume fraction of unhydrated cement in composite system at hydration time t, %;

$V_{(t)FA}$: volume fraction of unreacted fly ash in composite system at hydration time t, %;
$V_{(t)slag}$: volume fraction of unreacted slag in composite system at hydration time t, %;

3. Results and discussion

Table 3 presents the measured volume fractions of unreacted cement, unreacted fly ash and unreacted slag for samples at different ages. The degrees of hydration of cement clinker, degrees of reaction of fly ash and the degrees of reaction of slag are shown in Table 4.

Table 3

Measured volume fractions (%) of unreacted cement unreacted fly ash and unreacted slag

Unreacted cement			Unreacted fly ash			Unreacted slag		
3d	28d	90d	3d	28d	90d	3d	28d	90d
16.03	8.39	6.40	5.75	5.27	4.72	5.60	4.65	4.33

Table 4

Degrees of hydration of cement clinker ,degrees of reaction of fly ash and degrees of reaction of slag(%)

Degrees of hydration of cement			Degrees of reaction of fly ash			Degrees of reaction of slag		
3d	28d	90d	3d	28d	90d	3d	28d	90d
46.7	72.1	78.8	4.2	12.2	21.3	39.1	49.5	53.0

The results indicate that the amount of unreacted cement, unreacted fly ash and unreacted slag decrease with curing age, whilst the amount of reacted cement, reacted fly ash and reacted slag increase with curing age, as expected. As expected, the degree of hydration of cement, the reaction of fly ash and the reaction of slag increased with curing age. The hydration degree of cement is much larger than that of the reaction of fly ash and slag. The backscattered electron images coupled with image analysis (BSE-IA) is a direct method for the calculation of the degree of reaction. The segmentation of the unreacted fly ash and slag particles was obtained using a combination of image analysis techniques such as grey level threshold, and specific morphological filtering. Where necessary, the elemental composition was determined via spot analysis or mapping using EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) to confirm the phase present. Indeed, from the segmented images the different phase assemblages could be controlled visually in order to verify whether the segmentation process is accurate or not.

However, this method has some limitations: (1) First it is rather time consuming. The essential prerequisite is a well polished sample, this takes at least 5h for an experienced operator. Due to the differential hardness of cement clinker, fly ash and slag, it is especially difficult to obtain good sample preparation at young ages. (2) Second the differentiation of grey level is not reliable for some compositions, morphological filtering and EDS-Mapping must be used when necessary. (3)In the process of image analysis, some small particles are not well measured, which can increase the error at young ages.

Despite being a time consuming method, BSE-IA-Mapping appears to be the only accurate method to quantify the hydration degree of cement and reaction degree of fly ash, slag in composite cementing pastes.

4. Conclusions

Backscattered electron image analysis (BSE-IA) can be used to measure the degree of fly ash and slag in composite cement pastes. Grey level along with visual information such as particle size, shape and texture are used for identifying the phases. Where necessary, the elemental composition is determined via spot analysis or mapping using EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) to confirm the phase present. Although this method is time consuming (at least 10h for one sample), it appears to be the only accurate method to quantify the degree of reaction of fly ash and slag in composite cement pastes.

Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support of the National Natural Science Fund of China (51102221). We would also like also like to thank Mr. Gang Yao for his assistance in sample preparation.

References

[1] K. Luke, F.P. Glasser. Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements[J]. Cement and Concrete Research,1987,17(2):273-282.

[2] K.Luke, F.P.Glasser. Internal chemical evolution of the constitution of blended cements [J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(4):495-502.

[3] L.Lam, Y.L.Wong, C.S.Poon. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems[J]. Cement and Concrete Research, 2000,30:747-756.

[4] J.S. Lumley, R.S. Gollop, G.K. Moir, H.F.W. Taylor. Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements[J]. Cement and Concrete Research, 1996,26:139-151.

[5] J.J. Escalante, L.Y. Gomez, K.K. Johal, G. Mendoza, H.Mancha, J. Mendez. Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions. Cement and Concrete Research, 2001,31:1403-1409.

[6] M.Ben Haha, K. De Weerdt, B. Lothenbach. Quantification of the degree of reaction of fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2010,40(11):1620-1629.

[7] Vanessa Kocaba, Emmanuel Gallucci, Karen L. Scrivener. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2012,42(3):511-525.

[8] K.L. Scrivener, H.H. Patel, P.L. Pratt and L. J. Parrott. Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis[C]. Microstructural Development during the Hydration of Cement(Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 85). Boston, USA:67-76.

[9] K.L. Scrivener. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification [J]. Cement & Concrete Composites, 2004, 26(8):935-945.

[10] K.L. Scrivener, P.L. PRATT. Characterization of Portland cement hydration by electron

optical technique [J]. Electron Microscopy of Materials, 1983, 31:351-356.
[11] K.L. Scrivener, P.L. PRATT. Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscope[C]. Proceeding of the 6th International Conference on Cement Microscopy, New Mexico, 1984:145-155.
[12] Feng Shuxia, Wang Peiming, Liu Xianping. Effect of gangue on Portland cement hydration process and hydration mechanism[J]. J Chin Ceram Soc,2010,38(9):1682-1687.
[13] Feng Shuxia, Wang Peiming, Liu Xianping. SEM-backscattered electron imaging processing for evaluation of unhydrated cement volume fraction in slag blended Portland cement pastes[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed., 2013, 28(5):968-972.
[14] V. Kocaba. Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags [D]. Thesis EPFL No. 4523, Lausanne, Switzerland,2009.
[15] K.De Weerdt, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justness and B. Lothenbach. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone power and fly ash[J]. Cement and Concrete Research,2011,41(3):279-291.
[16] X. Feng, E.J. Garboczi, D.P.Bentz, P.E. Stutzman, T.O. Mason. Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure [J]. Cement and Concrete Research, 2004,34(10):1787-1793.
[17] M.H.N.Yio, J.C.Phelan, H.S. Wong, N.R. Buenfeld. Determining the slag fraction, water/binder ratio and degree of hydration in hardened cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56:171-181.
[18] K.L.Scrivener, T. Fullmann, E. Gallucci, et al. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34:1541-1547.
[19] M.Mouret, E. Ringot, A. Bascoul. Image analysis: a tool for the characterization of hydration of cement in concrete – metrological aspects of magnification on measurement [J]. Cement & Concrete Composites, 2001, 23:201-206.

Authors:

Gang Dong[a, b], Wensheng Zhang[a, b,*], Hongtao Zhang[a, b], Jiayuan Ye[a, b], Hongxia Wang[a, b]

a State Key Laboratory of Green Building Materials, Beijing 100024, China

b China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

*Corresponding author: Tel: +86 10 51167417

Email address: Wensheng_zhang01@163.com

Meier, M. R., Rinkenburger, A., Plank, J.

Einfluss von Mikro-Gravitation auf die ersten Sekunden der Zement-Hydratation

1. Einleitung

Die Zementhydratation besteht aus einer komplexen Abfolge chemischer Reaktionen, in deren Folge die Zementhydratphasen aus übersättigter Lösung auskristallisieren. Hierbei unterscheiden sich die Auflösungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Klinkerphasen signifikant. So lösen sich die Calcium-Aluminate sofort nach Wasserzugabe [1]. Die dadurch mit Calcium- und Aluminat-Ionen übersättigte Lösung führt zu einer sofortigen Auskristallisation von Calcium-Aluminat-Hydraten unterschiedlicher Zusammensetzung. Um diesen sog. „flash set“ zu vermeiden, wird der Zementklinker mit Calcium-Sulfaten (z.B. Gips, Anhydrit oder Halbhydrat) vermahlen, wodurch Ettringit, $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12\ H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2\ H_2O$, auskristallisiert. Untersuchungen ergaben, dass sich Ettringit bereits innerhalb weniger Sekunden nach Wasserzugabe auf den Klinkeroberflächen bildet [2]. Diese frühen Ettringitkristalle sind ~ 500 nm – 2 µm lang und zeigen unter dem Elektronenmikroskop die für Ettringit charakteristische hexagonal-prismatische Morphologie [3]. Da Zusatzmittel mit einem adsorptiven Wirkmechanismus wie z.B. Polycarboxylat-Fließmittel (PCE) bevorzugt auf Ettringit adsorbieren, kann deren Adsorptionsverhalten signifikant durch eine geänderte Morphologie beeinflusst werden. Die Morphologie wird von verschiedenen Parametern, darunter pH-Wert [4], Anwesenheit von Polymeren [2] und auch der Schwerkraft bestimmt. Diese sorgt durch die auf den Erdmittelpunkt gerichtete Beschleunigung für eine Agglomeration der Teilchen und verstärkt so die Tendenz zur Bildung größerer Einheiten.

In der Literatur wird der Nukleationsprozess von Kristallen sowie deren Kristallisation von zwei gegenläufigen Theorien erklärt. Zum einen existiert bereits seit Anfang des zwanzigsten Jahrhundert die sog. „Nukleationstheorie“ [5] sowie die erst kürzlich aufgestellte „Clustertheorie“ [6, 7]. Beiden Theorien gemein ist, dass die Anlieferung der für die Bildung der Kristalle notwendigen Bausteine (Ionen oder Moleküle) über Diffusion und Konvektion erfolgt. Letztere findet bei Abwesenheit von Gravitation nicht statt, sodass unter Schwerelosigkeit die Kristallisation diffusionsgesteuert ist. Dieser Effekt konnte bereits experimentell in zahlreichen Kristallisationsversuchen unter Schwerelosigkeit, z.B. an Proteinen [8], nachgewiesen werden. Als Folge des allein von der Diffusion abhängigen Stofftransports wurde unter 0 *g* ein langsameres Kristallwachstum festgestellt. Die Kristalle wiesen zudem weniger Defektstellen auf als die auf der Erde gezüchteten. Neben diesen zahlreichen organischen Substanzen wurde nur eine sehr geringe Anzahl anorganischer Stoffe – darunter $Ca_5(PO_4)_3OH$ [9], NaCl [10] sowie $Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ [11] – unter 0 *g* kristallisiert. Zement wurde nur ein einziges Mal bei einer Space-Shuttle-Mission 1994 untersucht [12]. Dieses Experiment schlug jedoch fehl, da die Mischvorrichtung beim Start des Shuttles beschädigt und der Zement bereits während der Startphase mit Wasser vermischt wurde.

In der vorliegenden Studie wurde die Ettringitbildung sowohl in Zementschlämmen als auch aus $Ca(OH)_2$ / $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen unter Normalbedingungen und in Schwerelosigkeit untersucht. Zur Simulation der Mikro-Gravitation wurde eine Reihe von Parabelflügen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Experimentiervorrichtung entwickelt, die es ermöglicht, das Zementpulver in der Schwerelosigkeit mit Wasser für 10 Sekunden anzumischen, das Wasser danach sofort abzutrennen und anschließend

die Hydratation durch Zugabe von Aceton abzustoppen. Da die Größe und Form der Hydrat-Phasen die mechanischen Eigenschaften des erhärteten Betons bestimmen, sollen die Untersuchungen unter Schwerelosigkeit einen Beitrag zum fundamentalen Verständnis des Gefügeaufbaus bei der frühen Zement-Hydratation leisten.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Die Hydratationsexperimente wurden mit einem CEM I 32,5 R (HeidelbergCement AG), einem CEM I 42,5 R (Schwenk Zement KG), einem CEM I 52,5 N (HeidelbergCement AG) und einem Tiefbohrzement API Class G (Dyckerhoff) durchgeführt. Da für Bildung von Ettringit sowohl der C_3A-Gehalt als auch die Menge der verschiedenen Sulfat-Träger in den Zementen entscheidend ist, wurden die Zementproben dahingehend gewählt, dass ein möglichst breites Spektrum an C_3A- (~1 Gew.-% bis ~10 Gew.-%) und $CaSO_4$-Gehalten abgedeckt wurde (**Tab. 1**).

Tab. 1: C_3A- und Sulfat-Gehalte der verwendeten Zemente CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R, CEM I 52.5 N und Tiefbohrzement API Class G

Klinker- bzw. $CaSO_4$ - Phase	**CEM I 32.5 R**	**CEM I 42.5 R**	**CEM I 52.5 R**	**API Class G**
		[Gehalt in Gew.%]		
C_3A, c	5.12	3.61	3.26	0.30
C_3A, o	4.73	1.60	4.24	1.40
Anhydrit	2.15	1.83	2.63	-
Halbhydrat (TG)	2.00	0.27	1.20	0.20
Dihydrat (TG)	-	2.42	0.03	4.60

TG = thermogravimetrisch bestimmt

Die Ausfällung von reinem Ettringit aus Lösung erfolgte nach einer Vorschrift von *L. Struble* [13] aus einer gesättigten $Ca(OH)_2$ - Lösung (0,02 mol/L, Merck KGaA, Darmstadt) nach Zugabe einer 0,04 molaren $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ - Lösung (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Diese Methode wurde zur Anwendung in dem für die Parabelflüge entwickelten Versuchsaufbau modifiziert.

2.2. Durchführung

Die Kristallisationsversuche unter Schwerelosigkeit wurden bei Parabelflügen in einem umgebauten Flugzeug vom Typ Airbus A 300 durchgeführt. Dessen Flugbewegungen sowie die verschiedenen Schwerkraftphasen während einer Parabel sind in **Abbildung 1** (links) dargestellt. Nach dem Einleiten des steilen Steigfluges bis zu einem Anstellwinkel von 47° herrscht in der Kabine eine Schwerkraft von 1,8 *g*. Anschließend wird ein Übergangszustand durchschritten, in dem innerhalb von 4 Sekunden die Schwerkraft von 1,8 auf 0 *g* fällt. Während der folgenden 22 Sekunden Schwerelosigkeit erfolgte die Durchführung des jeweiligen Hydratations- bzw. Kristallisationsexperiments. Nach dem Überschreiten des höchsten Punkts der Parabel wird das Flugzeug bei einem Neigungswinkel von 42° wieder abgefangen (1,8 *g*), bis erneut eine horizontale Flugposition erreicht ist.

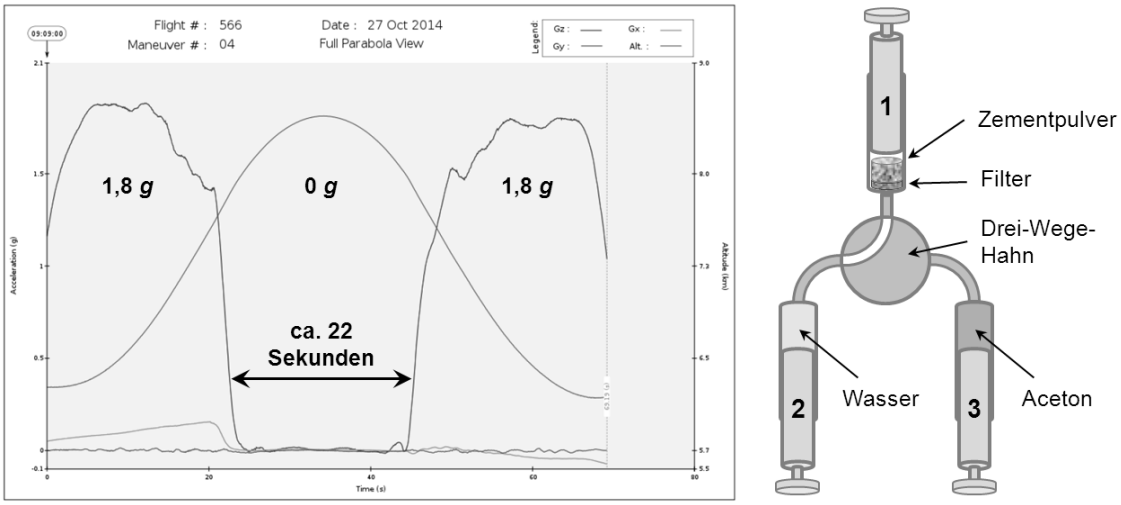


Abb. 1: Verlauf der Schwerkraft während einer Parabel (links) und Apparatur zur Durchführung der Zementhydratation im Parabelflug (rechts)

Der Versuchsaufbau zur Hydratation der Zementproben sowie der Ausfällung von Ettringit aus Lösung während der 0 *g* - Phase besteht aus drei Spritzen (BD Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA), welche mit einem Drei-Wege-Hahn verbunden sind (**Abb. 1**, rechts). Vor den Flügen wurden der Zement (5 g; Spritze 1), das Anmachwasser (6 mL, davon 1 mL Totvolumen; Spritze 2) sowie Aceton (10 mL; Spritze 3) vorgelegt. Zur Abtrennung der Zementporenlösung wurde Spritze 1 mit einem Papierfilterkarton (MN520, Dicke: 1,5 mm, Macherey-Nagel, Düren) ausgestattet. Bei den Versuchen zur Kristallisation des reinen Ettringits aus $Ca(OH)_2$ / $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen wurde ein ähnlicher Versuchsaufbau verwendet. Die Abtrennung der Ettringitkristalle erfolgte anstatt mit Papierfilter über ein Spritzenvorsatzfilter (GD/X GMF, GE Healthcare, Little Chalfont, UK) mit Glasfasermembran (400 - 450 µm) zwischen Drei-Wege-Hahn und Spritze 1. Spritze 1 wurde mit 1 mL $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung und Spritze 2 mit 13 mL $Ca(OH)_2$ - Lösung befüllt (davon 3 mL Totvolumen). Um ein Austreten von Flüssigkeiten während des Fluges zu vermeiden, wurde jedes Experiment in einem verschlossenem PE-Beutel mit Superabsorber (FAVOR®, Evonik Industries AG, Essen) dicht verpackt und mit einer Schnur an einer Aluminium-Box befestigt.

Bei der Durchführung des Versuchs wurde zunächst das Wasser bzw. die $Ca(OH)_2$-Lösung aus Spritze 2 zum Zement bzw. zur $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung in Spritze 1 gepresst und durch leichtes Schütteln homogenisiert. Nach 10 s wurde die Suspension durch den Filter (Papier- oder Spritzenvorsatzfilter) gepresst, sodass die Porenlösung bzw. Mutterlauge in Spritze 2 aufgefangen wurde. Anschließend wurde der Drei-Wege-Hahn auf Spritze 3 umgestellt und Aceton injiziert, um die Reaktion / Kristallisation abzustoppen. Nach jedem Flugtag (maximal vier Stunden nach Durchführung der jeweiligen Experimente) wurde das Aceton entfernt. Im Falle der Zementschlämme geschah dies durch Filtration über einen Papierfilter, die Abtrennung des Ettringit-Präzipitats erfolgte mittels Zentrifugation. Die Trocknung erfolgte über Nacht bei 40 °C. Die Charakterisierung der Ettringitkristalle hinsichtlich Größe, Aspektverhältnis, Menge und Morphologie erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (D8 advance, Bruker AXS, Karlsruhe) und Rasterelektronenmikroskopie (XL30 ESEM FEG, Philips / FEI, Niederlande). Die Versuche unter normaler Schwerkraft wurden in den Laboratorien des Lehrstuhls für Bauchemie in gleicher Weise durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme sowie der REM-Aufnahmen ergab, dass sich bei den Zementen erstens sowohl unter 1 *g* als auch unter 0 *g* nach 10 Sekunden Hydratation ausschließlich Ettringit als sichtbares Hydratationsprodukt gebildet hat, und zweitens die entstandenen nano-skaligen, hexagonalen Ettringitkristalle statistisch verteilt über die Oberfläche der Zementpartikel vorliegen (**Abb. 2**). Ein Vergleich der Abmessungen dieser Kristalle in den verschiedenen Zementen unter normaler Schwerkraft zeigt, dass die Probe CEM I 42,5 R die längsten Kristalle ausbildet, wohingegen die kürzesten auf den Oberflächen des Tiefbohrzements API Class G zu beobachten sind (**Abb. 3**). Letzterer bildet die Ettringitkristalle mit dem schmalsten Durchmesser. Die dicksten Kristalle werden vom Zement CEM I 32,5 R gebildet. Der Tiefbohrzement API Class G bildet somit generell die kleinsten Ettringitkristalle, der CEM I 42,5 R hingegen die größten Kristalle mit dem höchsten Aspektverhältnis (4,3). Die Kristalle mit dem niedrigsten Aspektverhältnis (1,7) konnten auf den Oberflächen des Zements CEM I 32,5 R beobachtet werden.

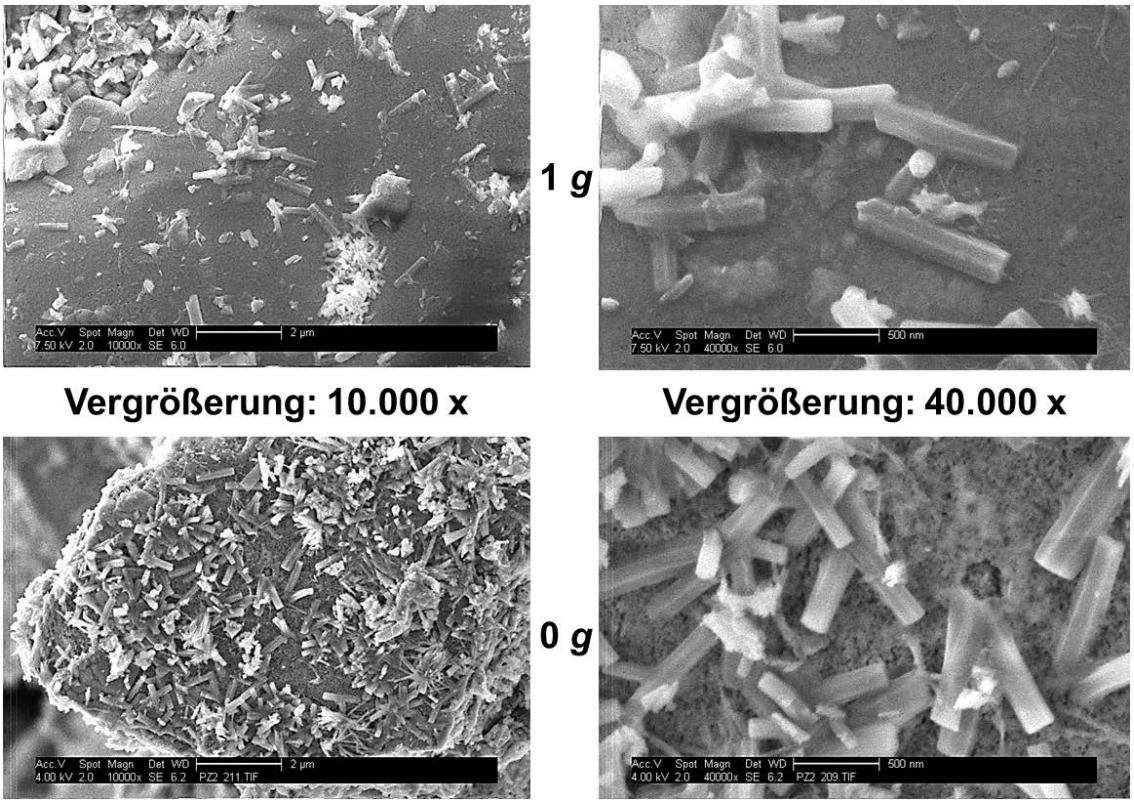
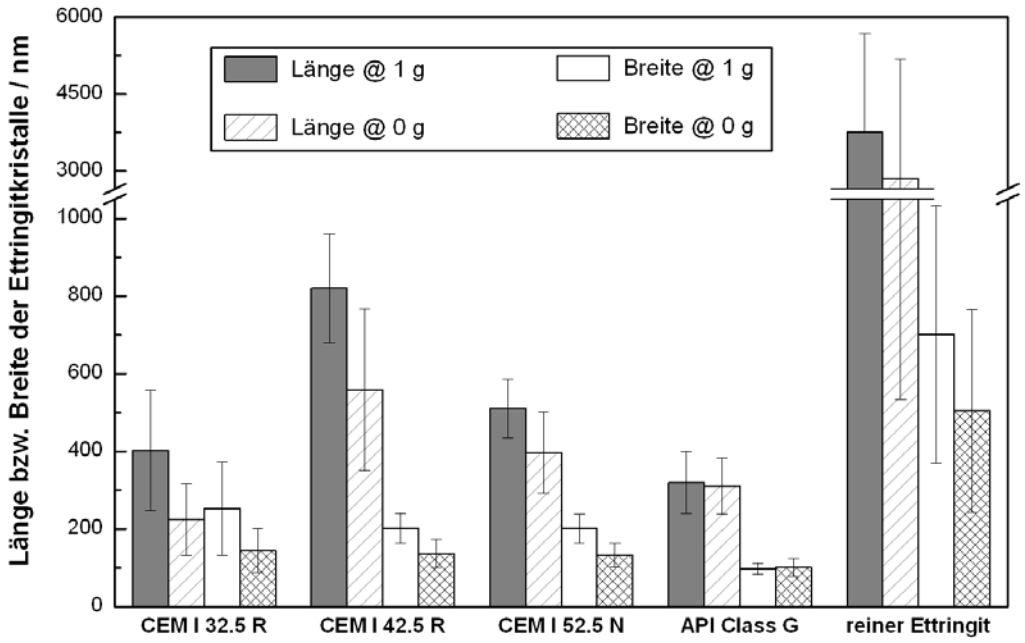


Abb. 2: Ettringitkristalle auf den Oberflächen des für 10 Sekunden unter 1 *g* (oben) und 0 *g* (unten) hydratisierten CEM I 42,5 R

Verantwortlich für diese unterschiedlichen Ergebnisse sind der C_3A-Gehalt (je mehr C_3A im Zement, desto mehr Ettringit wird gebildet) sowie der Anteil leichter löslicher Calciumsulfate wie Anhydrit und Halbhydrat, die durch ihre (im Vergleich zu Gips) höhere Löslichkeit die Nukleation der Ettringitkristalle begünstigen [14]. So konnte allgemein beobachtet werden, dass der Durchmesser der Ettringitkristalle von der Auflösegeschwindigkeit der Sulfatträger beeinflusst wird, welche durch das Verhältnis zwischen (Anhydrit + Halbhydrat) zu Gips bestimmt wird. Ein hoher Anteil an Anhydrit und Halbhydrat im Vergleich zum Gips-Gehalt scheint daher die Bedingung für die

Ausbildung von Kristallen mit großem Durchmesser zu sein. Im Gegensatz dazu wird die Länge des entstandenen Ettringits durch den Anteil an kubischem C_3A beeinflusst – ein hohes Verhältnis zwischen kubischem und orthorhombischem C_3A im Zement führt zu einem hohen Aspektverhältnis.

Bei den unter Schwerelosigkeit hydratisierten CEM I - Proben waren die Ettringitkristalle grundsätzlich kleiner (**Abb. 2** und **3**). Es konnten sowohl in der Länge als auch in der Breite verkürzte Kristalle beobachtet werden, wodurch die Aspektverhältnisse nahezu unverändert blieben (**Abb. 3**, unten). Die größte Veränderung bezüglich der Kristallgröße im Vergleich zu unter Einfluss von Schwerkraft gebildeten Kristallen wurde für CEM I 42,5 R beobachtet werden (**Abb. 2**). Im Gegensatz dazu waren bei den Kristallen des Tiefbohrzements API Class G nahezu keine Unterschiede zwischen 1 *g* und 0 *g* - Bedingungen festzustellen. Auch die Menge an gebildetem Ettringit wurde durch die Abwesenheit von Schwerkraft beeinflusst. So wurden für die einzelnen Zementproben bei 0 *g* zwischen 10 % (CEM I 32,5 R) und 35 % (API Class G) mehr Ettringitkristalle gezählt.



1 g	1,7	4,2	2,7	3,2	5,3
0 g	1,7	4,1	3,1	3,2	5,5

Abb. 3: Mittlere Längen und Breiten der Ettringitkristalle nach 10 Sekunden Zementhydratation sowie aus $Ca(OH)_2$ / $Al_2(SO_4)_3$-Lösung, gebildet unter 1 *g* und 0 *g*; unten: Aspektverhältnisse

Auch die Ausfällung von Ettringit aus zusammengefügten $Ca(OH)_2$ - und $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen wurde mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Hierdurch konnte einerseits die Anwesenheit von Ettringit im Präzipitat gezeigt werden, andererseits wurde die Anwesenheit von Gips als weiterem Produkt nachgewiesen. Grund für die Gipsbildung ist die im Totvolumen der Versuchsapparatur verbleibende, mit Ionen gesättigte Lösung, aus der nach Zugabe von Aceton und der damit verbundenen plötzlichen Absenkung der Löslichkeit sofort Gips als das thermodynamisch stabilste Produkt ausfällt.

Die Morphologie des unter 1 *g* aus Lösung auskristallisierten Ettringits entspricht der für dieses Mineral typischen hexagonalen Form (**Abb. 4**, oben). Die Kristalle weisen allerdings eine hohe Anzahl an Defektstellen auf den Oberflächen auf. Die wenigen gebildeten Kristalle besitzen Längen zwischen 1,9 und 5,7 µm und zeigen somit eine sehr große Streuung. Diese nimmt bei Abwesenheit von Schwerkraft sogar noch zu. So konnten in den 0 *g* - Proben Ettringitkristalle mit Längen zwischen 0,6 und 5,2 µm beobachtet werden. Des Weiteren zeigte eine semi-quantitative Analyse mittels Elektronenmikroskopie, dass sich die Menge des in Schwerelosigkeit gebildeten Ettringits im Vergleich zu den 1 *g* - Experimenten verdreifacht. Zudem wurde beobachtet, dass die unter 0 *g* gewachsenen Kristalle zwar ebenfalls eine hexagonale Struktur ausbilden (**Abb. 4,** unten), jedoch sind die Kanten dieser Prismen abgerundeter und glatter als bei den unter 1 *g* gebildeten Kristallen. Die Anzahl der Defektstellen auf den Kristalloberflächen war hingegen weniger als erwartet reduziert, was auf die extreme Schwerlöslichkeit von Ettringit (Löslichkeitsprodukt bei pH ≥ 9: $L = 10^{-44,8}$ [15]) und die daraus sich ergebende blitzartige Ausfällung zurückzuführen ist.

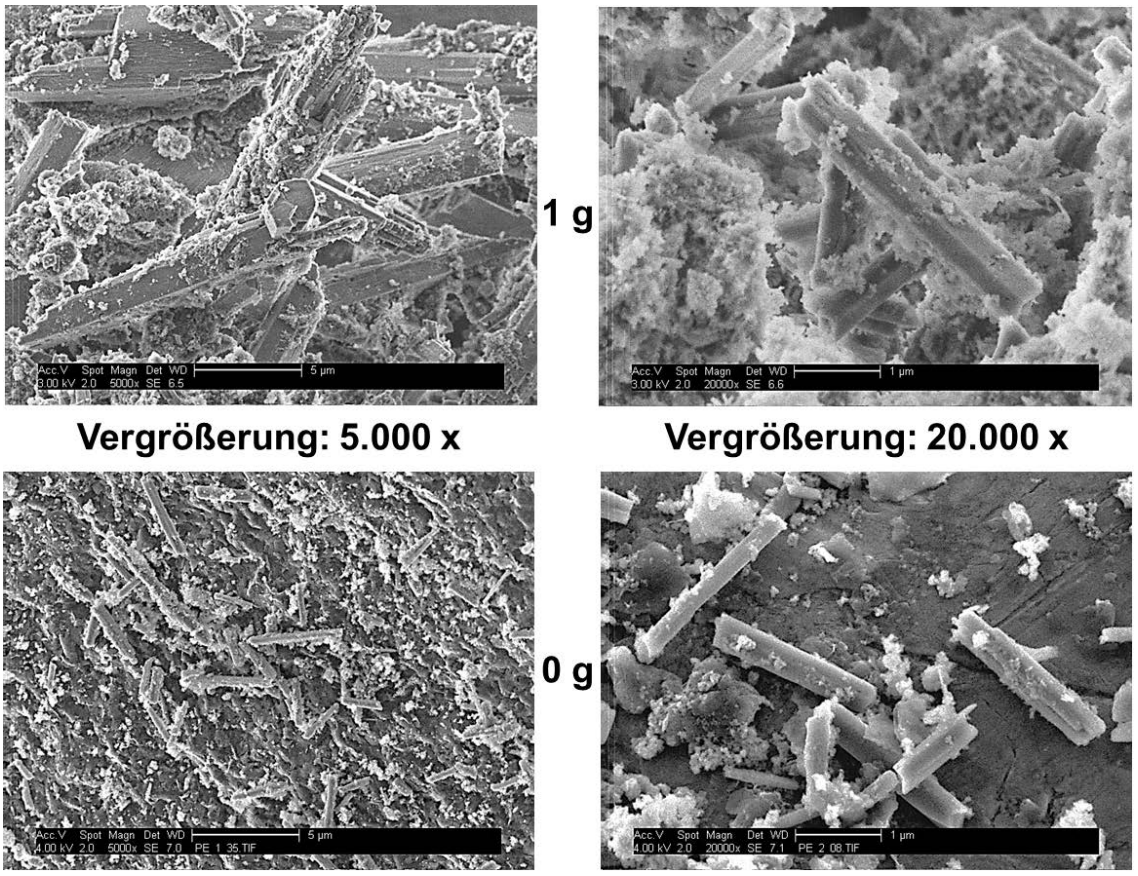


Abb. 4: Ettringit auskristallisiert nach 10 Sekunden aus $Ca(OH)_2$ - und $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen unter 1 *g* (oben) und 0 *g* (unten)

Allgemein zeigen sowohl die auf der Zementoberfläche als auch die aus Lösung auskristallisierten Ettringitkristalle die gleichen Abhängigkeiten bei 1 *g* - und 0 *g* - Bedingungen. So konnten unter Schwerelosigkeit stets kleinere Kristalle beobachtet werden, was durch die Abwesenheit von Konvektion und der damit verbundenen Limitierung des Ionentransports auf Diffusion erklärt werden kann (**Abb. 5**). Die so verringerte Geschwindigkeit des Antransports von Ionen zur Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung verlangsamt das Kristallwachstum.

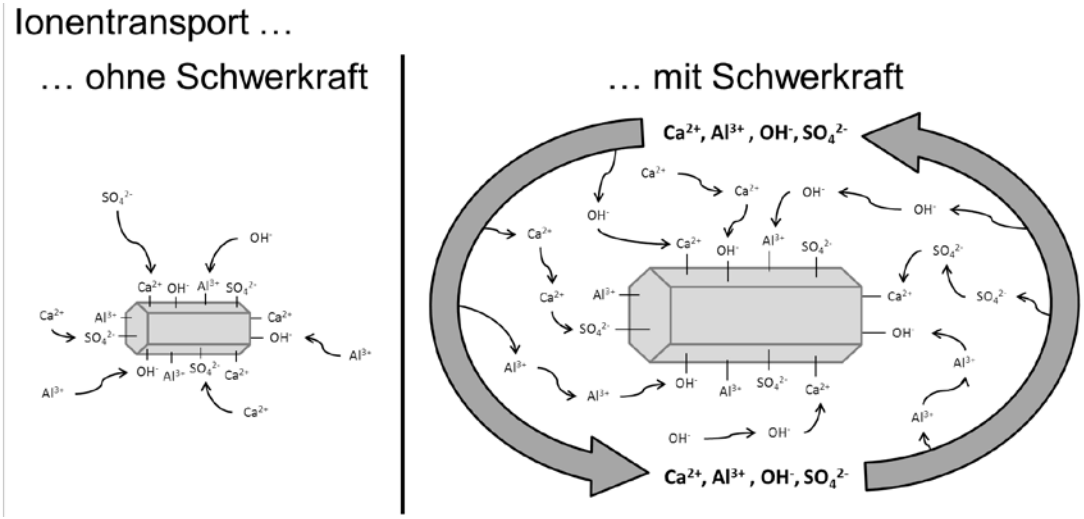


Abb. 5: Schematische Darstellung des Ionentransports zur Grenzfläche zwischen Kristall und übersättigter Lösung unter Schwerelosigkeit ausschließlich durch Diffusion (links) und bei Anwesenheit von Schwerkraft durch Diffusion und Konvektion (rechts)

Die Versuche legen den Schluss nahe, dass unter 0 *g* und 1 *g* keine Oberfläche beim Ionen-Antransport zu den Kristalloberflächen bevorzugt wird. Unter Schwerelosigkeit wachsen die Kristalle zudem langsamer, dafür entstehen mehr Kristalle. In Schwerelosigkeit werden die Reaktivitäten der Zemente und der beiden Lösungen nicht verändert. Dadurch bilden sich in Schwerelosigkeit gleich zu Beginn der Hydratation bei gleichem Übersättigungsgrad mehr Kristallisationskeime als unter normaler Schwerkraft.

4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass bei Anwesenheit von Gravitation (1) die Menge an gebildeten Ettringitkristallen abhängig vom jeweiligen C_3A-Gehalt der Zemente ist; dass (2) die Länge der Ettringitkristalle zwischen 300 nm und 850 nm variiert, wobei in Zementen mit hohem Anteil an kubischem C_3A allgemein längere Kristalle entstehen und umgekehrt; dass (3) das Aspektverhältnis der Kristalle sich in einem Bereich zwischen 1,4 und 4,2 bewegt und demselben Trend wie unter (2) folgt. Demnach produzieren Zemente mit einem hohen Verhältnis zwischen kubischem und orthorhombischem C_3A Kristalle mit hohem Aspektverhältnis. Im Falle des reinen Ettringits entstehen nur einige wenige, jedoch relativ große Kristalle mit Längen zwischen 2 und 6 µm.

Unter Schwerelosigkeit bilden sich weniger und kleinere Ettringitkristalle, wobei deren Aspektverhältnis mit dem der unter Einfluss von Gravitation gebildeten Kristalle vergleichbar ist. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass auch bei Abwesenheit von Schwerkraft keine Präferenz des Ionentransports hinsichtlich einer bestimmten Kristalloberfläche vorliegt. Die geringere Größe der Kristalle unter 0 *g* ist auf die Abwesenheit von Konvektion zurückzuführen. Unter dem Elektronenmikroskop konnte zudem beobachtet werden, dass die Kristalle weniger kantig sind – vor allem im Falle des aus $Ca(OH)_2$ / $Al_2(SO_4)_3$ auskristallisierten Ettringits. Auch die Ettringitmenge verändert sich bei Abwesenheit von Konvektion in Schwerelosigkeit und die damit einhergehende Bildung einer größeren Anzahl an Nukleationskeimen deutlich. Die unter 0 *g* entstehende größere Ettringitoberfläche könnte signifikanten Einfluss auf die Wirkung

adsorptiv wirkender Zement-Zusatzmittel ausüben, was weitere Experimente unter Einsatz von Zusatzmitteln sinnvoll erscheinen lässt.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), insbesondere Dr. Ulrike Friedrich und Dr. Rainer Forke, für dir großzügige Finanzierung der Parabelflüge.

Literatur

[1] Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: *New approaches to cement hydration, part 2*, ZKG International 54 (2001), S. 114-119

[2] Lange, A.; Plank, J.: *Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers*, 5th International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM 5), Chicago, 2015

[3] Wells, A.F.: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Oxford University Press, 1984

[4] Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.; Schwesig, P.: *Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions*, Cement and Concrete Research 36 (2006), S. 65-70

[5] Frenkel, J.: *A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena*, The Journal of Chemical Physics 7 (1939), S. 538-547

[6] Vekilov, P.G.: *Nucleation*, Crystal Growth & Design 10 (2010), S. 5007-5019

[7] Vekilov, P.G.: *The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution*, Nanoscale 2 (2010), S. 2346-2357

[8] DeLucas, L.J.; Moore, K.M.; Long, M.M.; Rouleau, R.; Bray, T.; Crysel, W.; Weise, L.: *Protein crystal growth in space, past and future*, Journal of Crystal Growth 237 (2002), S. 1646-1650

[9] Lundager Madsen, H.E.; Christensson, F.; Polyak, L.E.; Suvorova, E.I.; Kliya, M.O.; Chernov, A.A.: *Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions*, Journal of Crystal Growth 152 (1995), S. 191-202

[10] Fontana, P.; Schefer, J.; Pettit, D.: *Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity*, Journal of Crystal Growth 324 (2011), S. 207-211

[11] Zhou, Y.F.; Li, X.Y.; Bai, S.Q.; Chen, L.D.: *Comparison of space- and ground-grown $Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ thermoelectric crystals*, Journal of Crystal Growth 312 (2010), S. 775-780

[12] Bury, M.A.; Jalbert, L.; Mustaikis, S.: *Taking Concrete to the Outer Limits*, Concrete Construction 10 (1995), S. 1-3

[13] Struble, L.J.: *Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement 6 (1987), S. 582-588

[14] Pourchet, S.; Regnaud, L.; Perez, J.P.; Nonat, A.: *Early C_3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate*, Cement and Concrete Research 39 (2009), S. 989-996

[15] Perkins, R.; Palmer, C.: *Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26\ H_2O$) at 5-75 °C*, Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1999), S. 1969-1980

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Johann Plank sekretariat@bauchemie.ch.tum.de
Technische Universität München
Lichtenbergstr. 4
85747 Garching b. München

Meier, M. R., Plank, J.

Einfluss der Alterung von Zement und Klinkerphasen auf die Wirkung und das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylat-Fließmitteln

1. Einleitung

Sobald Zement atmosphärischer Luft ausgesetzt wird, findet eine chemische Alterung statt. Dabei reagiert Zement sowohl mit Luftfeuchtigkeit als auch mit CO_2 zu entsprechenden Mineralien. Generell weist Zement eine sehr hohe Hygroskopie auf. Die chemische Alterung kann bereits bei der Herstellung des Zements, aber auch während der Lagerung eintreten. So wird häufig bei der Mahlung des Klinkers Wasser eingesprüht, um den Temperaturanstieg während des Mahlens auf 120 °C zu begrenzen. Des Weiteren kann Gips, der im frisch hergestellten, in der Regel im Silo ca. 80 °C warmen Zement enthalten ist, Wasser abgeben, wodurch eine Hydratation der Klinkeroberflächen stattfindet [1]. Die Alterung wirkt sich direkt auf die chemische Beschaffenheit der Partikeloberflächen aus. So beeinflusst eine starke Feuchteexposition der Zemente neben den rheologischen Eigenschaften vor allem deren Hydratationsreaktion und damit verbunden das Ansteifen und Erstarren sowie die Festigkeitsentwicklung [1-4]. Je nach Alterungsbedingungen und Dauer bildet sich eine unterschiedlich dicke Schicht aus nanoskaligen Hydratationsprodukten auf der Oberfläche der Klinkerpartikel. Als Konsequenz dieser partiellen Hydratisierung ändert sich sowohl die Oberflächenladung der Zementpartikel als auch deren spezifische Oberfläche. Bauchemische Zusatzmittel wie z.B. Fließmittel, Wasserretentionsmittel oder Beschleuniger, deren Wirkung entweder auf Adsorption beruht und / oder stark von der Zusammensetzung der Zementporenlösung abhängig ist, können durch diese Veränderung der Oberflächeneigenschaften signifikant in ihrer Wirkung beeinflusst werden [5, 6].

Ziel dieses Forschungsprojekts war es, den Einfluss der Zementalterung auf die Wirkung industriell genutzter Polycarboxylat-basierter Fließmittel zu untersuchen. Hierbei lag der Fokus nicht nur auf dem Gesamtsystem Zement, sondern vor allem auf der Wechselwirkung der Zusatzmittel mit einzelnen Zementklinkerphasen, insbesondere Tricalciumsilikat ($3\,CaO \cdot SiO_2$; C_3S) sowie kubischem und orthorhombischem Tricalciumaluminat ($3\,CaO \cdot Al_2O_3$; C_3A). Durch die Untersuchung der Einzelkomponenten sollten Rückschlüsse auf den Wirkmechanismus der jeweiligen Additive mit gealterten Zement- / Klinkeroberflächen ermöglicht werden. Dies erschien notwendig, da die verschiedenen Klinkerphasen sehr unterschiedlich mit Luftfeuchtigkeit reagieren. So zeigten frühere Untersuchungen, dass die Silikate in Vergleich zu Aluminaten oder Sulfatträgern deutlich weniger Wasser sorbieren [7-11]. Zur Überprüfung der Wirksamkeit von Fließmitteln mit gealtertem Zement und gealterten Zementklinkerphasen wurden zwei Methacrylsäureester-basierte sowie zwei Allylether-basierte Polycarboxylate (MPEG-PCE bzw. APEG-PCE) verwendet.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Klinkersynthese und Alterung

Die Herstellung der Klinkerphasen C_3S sowie C_3A_{kub} und C_3A_{orth} erfolgte für C_3S aus $CaCO_3$ und SiO_2 in einer Hochtemperatur-Festkörperreaktion in Platin-Tiegeln bei 1400 °C, sowie für C_3A aus $CaCO_3$ und Al_2O_3 bei 1300 °C, jeweils im Molverhältnis 3 : 1. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit industriellen Zementen zu gewährleisten, wurde das C_3S mit geringen Mengen an Aluminium und Magnesium dotiert. Auf diese Weise wurde Al-Mg-dotiertes monoklines C_3S erhalten. Zur Herstellung des orthorhombischen C_3A wurde das bei der Sinterung von $CaCO_3$ und Al_2O_3 entstandene kubische C_3A mit Na_2O dotiert. Die Aufmahlung der hergestellten Klinkerphasen erfolgte in einer Planetenkugelmühle (*Blaine*-Werte: Alit: 2450 cm²/g; C_3A_{cub}: 4750 cm²/g; C_3A_{orth}: 4840 cm²/g). Ihre Reinheit wurde mittels Pulver-XRD (D8 advance, Bruker AXS, Karlsruhe) überprüft (> 99,7 %). Den C_3A-Phasen wurde noch $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ im Massenverhältnis 1 : 1 als Sulfatträger zugemahlen, um die Bildung von Ettringit in den ersten Minuten der Zementhydratation abzubilden.

Die Alterung der Proben erfolgte bei 35 ± 2 °C und 90 ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit. Mit der Wahl dieser Bedingungen wurde sichergestellt, dass die Schwellenwerte, an denen die einzelnen Zementbestandteile beginnen Wasser zu sorbieren, überschritten werden [10]. Auch bei industriellen Studien zur Alterung von Trockenmörtelprodukten waren mit diesen Bedingungen sehr gute Erfahrungen hinsichtlich einer realitätsnahen Abbildung der Alterungsprozesse gemacht worden [12]. Im Experiment wurden jeweils 220 g des Substrats auf einer Plexiglas-Platte dünn ausgestrichen (Dicke der Schicht: ~ 1 mm) und 1, 3 bzw. 14 Tage gelagert, um Expositionszeiträume an normaler Luft zwischen 6 und 12 Monaten zu simulieren.

2.2. PCE-Fließmittel

Die Herstellung der Methacrylsäureester-basierten MPEG-PCEs (45PC2 und 45PC6, **Abb. 1**) erfolgte mittels Veresterung von Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol der gewünschten Kettenlänge. Der Vorteil dieser Pfropfreaktion (engl. „grafting“) besteht darin, dass dabei sehr einheitliche Polymere mit geringer Polydispersität entstehen (**Tab. 1**). In der gewählten Polymerbezeichnung (z.B. 45PC6) bezieht sich die erste Zahl auf die Anzahl der Ethylenoxid (EO) - Einheiten in der Seitenkette (hier: n_{EO} = 45), wohingegen die zweite Zahl das bei der Synthese eingesetzte Molverhältnis von Methacrylsäure zu Methacrylsäure-Ester angibt (hier 6 : 1). Die charakteristischen Eigenschaften der synthetisierten MPEG-Polymere sind **Tabelle 1** zu entnehmen.

Als APEG-Polycarboxylate wurden zwei Maleinsäureanhydrid-(α-Allyl-ω-Methoxypoly-(ethylen-glycol))-Copolymere unterschiedlicher Seiten- und Hauptkettenlängen eingesetzt (**Abb. 1**). Diese über eine radikalische Polymerisation in Substanz (d.h. wasserfrei) synthetisierten Copolymere tragen die Bezeichnungen S23-M67 bzw. S70-M11 und bestehen aus streng alternierenden Maleinsäureanhydrid-Allylether-Einheiten. Die Anzahl der EO-Einheiten in der Seitenkette wird durch die erste Zahl in der Polymerbezeichnung beschrieben (n_{EO}), wohingegen die zweite Zahl die Anzahl der Maleinsäureanhydrid-APEG-Einheiten im Polymerrückgrat bezeichnet (n). In dieser Studie wurden somit zwei Polymere mit grundlegend verschiedenen Molekülgestalten verwendet. So besitzt das Polymer S23-M67 eine lange Hauptkette und eine relativ kurze Seitenkette (sog. „Wurmpolymer“). Im Gegensatz dazu weist das Polycarboxylat S70-M11 eine sehr kurze Hauptkette auf, die jedoch lange Seitenketten trägt (sog. Sternpolymer). Die Eigenschaften dieser Polymere sind **Tabelle 1** zu entnehmen.

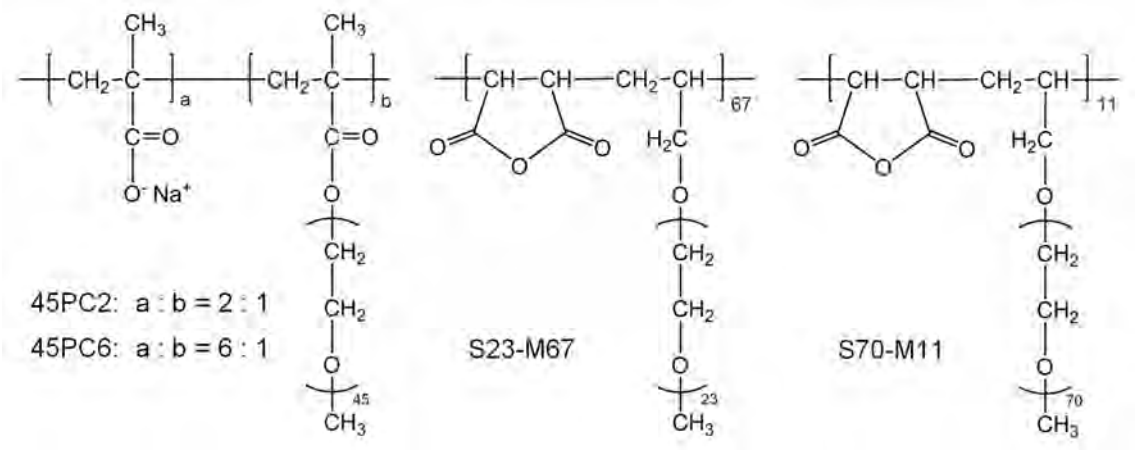


Abb. 1: Chemische Strukturen der verwendeten MPEG- (45PC2, 45PC6) und APEG-Polycarboxylate (S23-M67, S70-M11)

Tab. 1: Charakteristische Eigenschaften der verwendeten MPEG- und APEG-PCEs

PCE Polymer	M_n	M_w	PDI	Feststoff-gehalt	anionische Ladungsdichte	
					Wasser	pH = 12,5
	[g/mol]	[g/mol]		[M.-%]	[µeq/g]	[µeq/g]
45PC2	24 000	48 000	2,0	49,9	58	1 228
45PC6	13 000	26 000	2,0	50,3	144	2 877
S23-M67	22 000	71 000	3,2	50,2	1 550	2 018
S70-M11	7 800	35 000	4,5	49,6	373	1 502

Die Adsorption der Polycarboxylate wurde anhand des Gesamtkohlenstoffgehalts in der Porenlösung (nicht adsorbierte Polymermenge) gemessen. Das Fließmittel wurde hierfür stets im Anmachwasser (im Falle des Alits: synthetische Zementporenlösung) gelöst. Zur Ermittlung der adsorbierten Polymermengen bei Sättigung wurden für alle Proben Adsorptionsisothermen erstellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Alterung von Zement und Klinkerphasen

Die Untersuchung eines gealterten Zements (CEM I 52,5 N) mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) zeigte nach 24 h Alterung erste Hydratationsprodukte (Ettringit und C-S-H-Phasen) auf der Zementoberfläche. Auch mittels XRD konnte bei der drei Tage gealterten Probe bereits deutlich Ettringit ($Ca_6Al_2[(OH)_{12}|(SO_4)_3] \cdot 26\ H_2O$) identifiziert werden. Als Folge einer Carbonatisierung der Zementoberfläche wurde auch Calcit ($CaCO_3$) nachgewiesen, dessen Anteil in der Probe nach 14 d Alterung deutlich ansteigt. Der Anteil der wasserarmen $CaSO_4$-Verbindungen nimmt mit steigender Alterungsdauer unter Bildung von Gips stetig ab.

Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 3 bzw. 14 d gealterten Alitproben mit dem eines frischen Alits zeigte, dass bei dieser Klinkerphase Carbonatisierung erst relativ spät auftritt. Erst nach 14 d Alterung war eine starke Carbonatisierung festzustellen, wohingegen nach 3 d Alterung kaum Calcit vorlag. Sowohl die Bildung der C-S-H-Phasen als auch die Carbonatisierung während der Alterung wurden mittels Thermogravimetrie mit Massenspektroskopie-Kopplung (TG-MS) über den Wasser- bzw. CO_2-Gehalt nachgewiesen.

Die Röntgendiffraktogramme der frischen sowie gealterten C_3A-Polymorphe, vermischt mit $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, zeigten, dass mit zunehmender Alterungsdauer die Intensität der C_3A-Reflexe stark abnimmt. Dies belegt, dass ein beträchtlicher Teil der Partikeloberfläche bereits reagiert hat. Zudem zeigen die kubischen und orthorhombischen C_3A-Modifikationen deutlich unterschiedliche Reaktivitäten bei der Alterung. So konnte nach 3 d Alterung bei kubischem C_3A Ettringit nur in geringer Menge nachgewiesen werden, wohingegen orthorhombisches C_3A zu diesem Zeitpunkt bereits zahlreiche große Ettringit-Kristalle aufwies. Nach 14 d Alterung unter Einwirkung von CO_2 ist der metastabile Ettringit teilweise in C-A-H-Phasen verschiedenster Zusammensetzungen sowie Gips und $CaCO_3$ (Calcit und Aragonit) umgewandelt (**Abb. 2**).

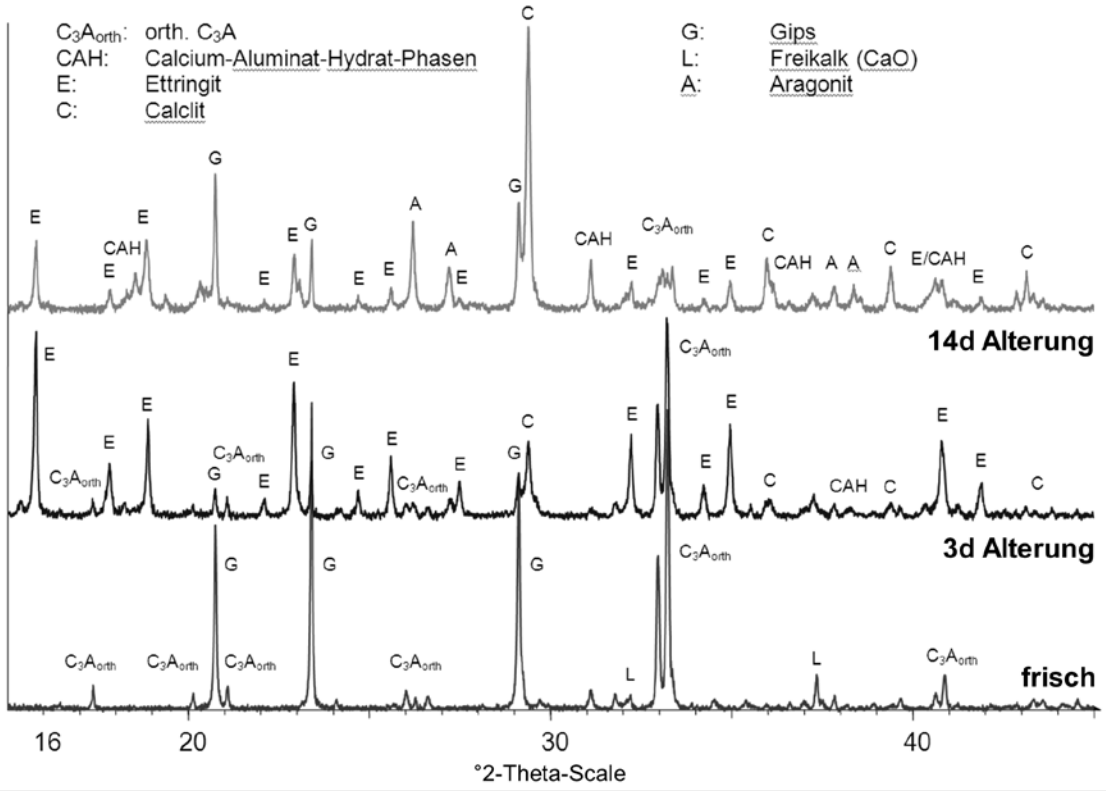


Abb. 2: Röntgendiffraktogramme von frischem bzw. 3 d sowie 14 d gealtertem orthorhombischen C_3A, vermischt mit Gips im Massenverhältnis 1 : 1

Anders als bei Alit und kubischem C_3A konnte bei orthorhombischem C_3A sowohl nach 3 als auch nach 14 d Tagen Lagerung eine deutliche Volumen- und Gewichtszunahme infolge starker Wasseraufnahme bei der Bildung der Hydratphasen, insbesondere von Ettringit, festgestellt werden. Ähnliche Beobachtungen hatten bereits *E. Dubina et al.* beschrieben [13]. Demnach ist dieses Verhalten auf die sehr hohe Reaktivität von C_3A_{orth} zurückzuführen.

Mit zunehmender Lagerungsdauer steigt die mittlere Partikelgröße (gemessen mittels Lasergranulometer) aller Proben stark an. Dementsprechend sinkt die Dichte (Helium-Pyknometer) und steigt die Porosität. Dies trifft insbesondere auf gealterten Alit und in geringerem Maß auf kubisches und orthorhombisches C_3A zu. Alit weist demnach bei Feuchtigkeitsexposition eine deutlich höhere Neigung zur Partikel-Agglomeration auf als dies bei C_3A oder dem Gesamtzementsystem der Fall ist. Die Agglomeration der Zement- bzw. Klinker-Partikel hat signifikante Auswirkungen auf deren spezifische Oberfläche (*Blaine*-Methode). Diese sinkt mit der Alterungsdauer und bietet daher weniger Adsorptionsmöglichkeiten für Zusatzmittel, beispielsweise für Fließmittel.

Aufgrund der dargelegten Beobachtungen wurde erwartet, dass die Adsorption von Fließmitteln bei Alterung zumindest im Falle von Zement und C_3S abnehmen sollte. Bei den C_3A-Gips-Gemischen hingegen sollte die insbesondere beim orthorhombischen C_3A sehr starke Ettringit-Bildung für zusätzliche Adsorptionsstellen sorgen. Somit würden zwei gegenläufige Prozesse auftreten: Einerseits die Agglomeration, die für eine Zusatzmitteladsorption ungünstig ist, und andererseits eine vermehrte Ettringit-Bildung, durch die zusätzliche Adsorptionsflächen geschaffen werden. Welcher der beiden Prozesse dominiert, hängt von der Dauer der Lagerung und der Reaktivität der jeweiligen Aluminat-Phase ab.

3.2 PCE-Adsorption auf gealtertem Zement bzw. Klinkerphasen

Das Adsorptionsverhalten anionischer Polymere wie z.B. von Polycarboxylaten wird maßgeblich von der jeweiligen spezifischen Ladungsmenge des Polymers sowie der spezifischen Oberfläche und der Höhe der Oberflächenladung des Substrats bestimmt. So adsorbiert beispielsweise das stark negativ geladene PCE-Polymer 45PC6 (**Tab. 1**) erwartungsgemäß deutlich stärker auf frischem (nicht gealtertem) Zement- bzw. Klinker-Oberflächen als das schwächer geladene Polymer 45PC2 (**Abb. 3** und **4**).

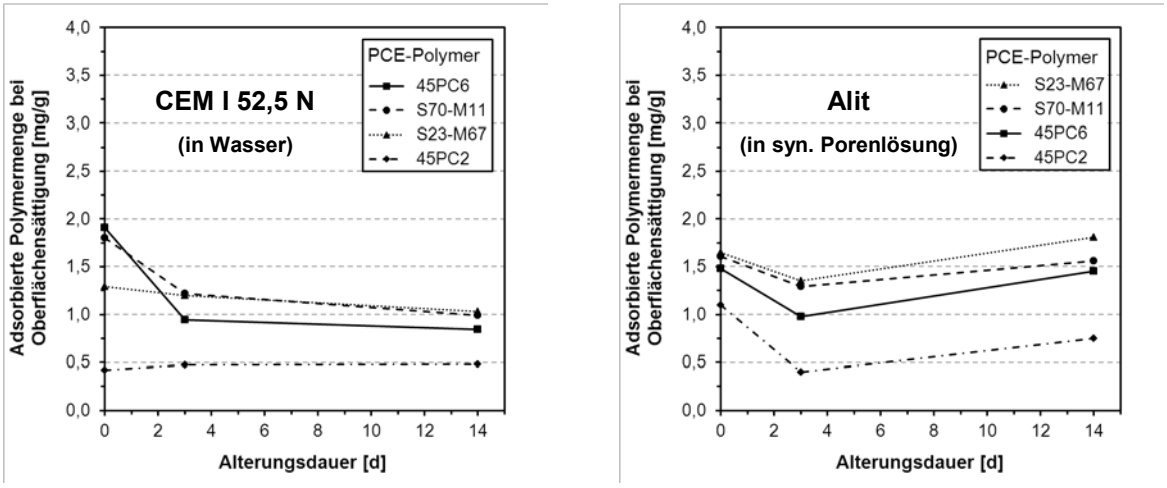


Abb. 3: Adsorbierte PCE-Mengen bei Oberflächensättigung auf frischem und 3 d sowie 14 d gealtertem CEM I 52,5 N (links) bzw. Alit (rechts)

Ein Vergleich der Sättigungsadsorptionen auf frischem und 3 bzw. 14 d gealtertem CEM I 52,5 N zeigt, dass die Adsorption eines relativ schwach geladenen Polycarboxylats (45PC2) durch Zementalterung nur wenig beeinflusst wird (**Abb. 3**, links). Im Gegensatz dazu nimmt die Adsorption stärker geladener Polymere auf 3 d gealterten Zement-Proben signifikant ab. Nach noch längerer Alterung (14 d) ist kein

weiteres Absinken der adsorbierten Mengen mehr zu beobachten. Dies bestätigt die Hypothese, wonach die PCE-Adsorption aufgrund von Partikel-Agglomeration bei der Alterung sinkt. Auch im Falle der Alit-Probe nimmt die adsorbierte Fließmittelmenge nach 3 d Alterung ab **(Abb. 3**, rechts). Im Gegensatz zu den Zement-Proben ist jedoch bei Alit ein leichter Anstieg der Fließmittel-Adsorption nach 14 d Alterung zu beobachten.

Anhand von Adsorptionsuntersuchungen mit gealterten C_3A / Gips - Mischungen konnte die Hypothese der konkurrierenden Einflüsse von Agglomeration und Ettringit-Bildung weiter bestätigt werden. So nimmt im Falle des kubischen C_3A die adsorbierte PCE-Menge nach 3 d Alterung im Vergleich zur frischen Phase zunächst signifikant ab – bedingt durch die Agglomeration der Partikel und die damit verbundene Abnahme der spezifischen Oberfläche (**Abb. 4**, links). Bei weiterer Alterung hingegen steigt bei dieser C_3A-Modifikationen die adsorbierte PCE-Menge wieder an – eine Folge der verstärkten Ettringit-Bildung. Nach 14 d Alterung überwiegt demnach der Einfluss der Ettringit-Bildung gegenüber der adsorptionsmindernden Partikel-Agglomeration.

Das reaktivere orthorhombische C_3A, dessen Alterung nach 3 d bzw. 14 d im Vergleich zum kubischen bereits weiter fortgeschritten ist, adsorbiert nach 3 d Alterung eine deutlich größere PCE-Menge als frisches (**Abb. 4**, rechts). Grund hierfür ist die große Menge Ettringit auf der 3 d gealterten Oberfläche (**Abb. 2**). Nach fortgesetzter Alterung (14 d) nimmt die Adsorption der Polymere wieder ab – die Umwandlung des Ettringits nach 14 d Alterung verringert die spezifische Oberfläche, welche für die Adsorption zur Verfügung steht.

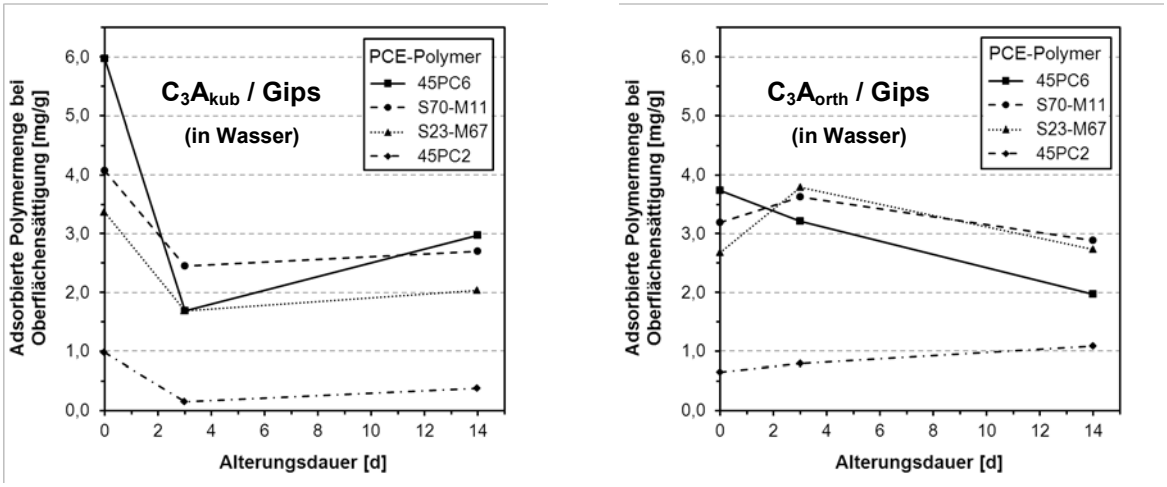


Abb. 4: Adsorbierte PCE-Mengen bei Oberflächensättigung auf frischen und 3 d bzw. 14 d gealterten Gemischen aus C_3A_{kub} / Gips (links) und C_3A_{orth} / Gips (rechts)

3.3 Einfluss von Alterung auf die Dispergierwirkung der PCEs

Das Wechselspiel zwischen Agglomeration und Hydratphasenbildung hat neben dem Einfluss auf die Adsorption auch Folgen für die Wirksamkeit der Fließmittel. So nimmt im Falle von Zement und Alit die Fließwirkung mit längerem Alterungszeitraum stetig ab, wohingegen bei kubischem C_3A / Gips die Fließwirkung zunächst sogar ansteigt und nach 3 d Alterung wieder absinkt. Ein umgekehrtes Bild ergibt sich bei orthorhombischen C_3A / Gips. Hier sinkt die Fließwirkung zunächst und verbessert sich nach 3 d Alterung wieder signifikant. Der gleiche Trend ist für das Fließverhalten des

Zements und der Klinkerphasen auch ohne Fließmittelzusatz zu beobachten. Die Zugabe von Polycarboxylaten verändert ausschließlich die Absolutwerte des Ausbreitsmaßes, nicht aber die generelle Tendenz. Des Weiteren scheinen schwach adsorbierende Polymere mit geringer anionischer Ladungsdichte (hier v.a. 45PC2) etwas weniger anfällig gegenüber Alterungseinflüssen zu sein als stark adsorbierende Polymere wie z.B. 45PC6.

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Studie war es, die Adsorption von MPEG- und APEG-Polycarboxylaten an gealtertem Zement (CEM I 52,5 N) und Alit sowie an Gemischen aus C_3A_{kub} bzw. C_3A_{orth} und Gips mit deren Wirksamkeit als Fließmittel in Beziehung zu setzen. Die Zugabe von Gips erfolgte zur Abbildung der Ettringit-Bildung während der Lagerung (35 °C / 95 % rel. Luftfeuchtigkeit). Es wurde erwartet, dass sowohl die Art und spezifische Oberfläche als auch die Bildung einer passivierenden Schicht aus Hydratationsprodukten starken Einfluss auf die Adsorption – und somit auf die Wirksamkeit – dieser Fließmittel ausüben.

Die Adsorptionsuntersuchungen mit MPEG- und APEG-basierten Polycarboxylaten auf frischen und gealterten Substraten ergaben, dass auf Zement, Alit sowie auf kubischem C_3A / Gips bei kurzer Alterungszeit (3 d) die adsorbierte Polymermenge aufgrund von Partikelagglomeration (geringere Oberfläche) unabhängig vom jeweiligen PCE abnimmt. Bei längerer Alterung (14 d) steigt die adsorbierte PCE-Menge wieder an, da aufgrund der Bildung von Hydratphasen die stark ansteigende spezifische Oberfläche sowie die Oberflächenladung – im Falle der C_3A / Gips-Gemische vor allem bedingt durch die starke Ettringit-Bildung – an Einfluss gewinnen. Als Folge davon adsorbiert auf den gealterten Proben sogar teilweise mehr Polymer als auf den frischen Phasen. Im Falle des Gemisches von orthorhombischem C_3A und Gips wird aufgrund der höheren Reaktivität von C_3A_{orth} schneller Ettringit gebildet und das Adsorptionsmaximum bereits nach 3 d Alterung erreicht.

Das Fließverhalten ohne PCE-Zusatz wird ebenfalls stark durch die Alterung beeinflusst. Bei Zement und Alit folgt das Ausbreitmaß dem Trend: Je länger die Alterung, desto schlechter das Fließverhalten. Die Aluminatphase hingegen weicht aufgrund ihrer hohen Reaktivität von diesem Trend ab. Zwar sinkt bei orthorhombischem C_3A / Gips die Fließwirkung ebenfalls nach 3 d Alterung, die 14 d gealterte Probe zeigt jedoch wieder ein verbessertes Fließverhalten. Im Gegensatz dazu weist das 3 d gealterte kubische C_3A / Gips - Gemisch ein besseres Fließverhalten auf als die 14 d gealterten Proben. Eine derartige, mit der Lagerung (Alterung) zeitlich veränderte Fließfähigkeit von Zement ist aus der Praxis von Trockenmörtelmischungen, die einer Alterung ausgesetzt waren, gut bekannt. Bei Fließmittelzusatz wurde der gleiche Trend, allerdings mit generell höheren Werten für das Ausbreitmaß, beobachtet.

Die Untersuchungen lassen zudem den Schluss zu, dass hochgeladene PCEs besonders empfindlich auf Alterung reagieren und in ihrer Wirkung stärkere Einbußen verzeichnen können. Der Wirkungsrückgang ist bei Polymeren mit niedriger anionischer Ladungsdichte (z.B. 45PC2) wesentlich geringer. Zwar adsorbieren diese Polymere nur in geringeren Mengen mit der Folge, dass ihre Dispergierwirkung allgemein schlechter ist, dafür verhalten sie sich robuster in gealtertem Zement und Klinkerphasen.

Literatur

[1] Sprung, S.: *Effect of storage conditions on the properties of cement*, ZKG International 31 (1978), S. 305-309.

[2] Schmid, G.; Bier, T. A.; Wutz, K.; Maier, M.: *Characterization of the aging behaviour of premixed dry mortars and its effect on their workability properties*, ZKG International 60 (2007), S. 94-103.

[3] Barbic, L.; Tinta, V.; Lozar, B.; Marincovic, V.: *Effect of storage time on the rheological behavior of oil well slurries*, Journal of the American Ceramic Society 74 (1991), S. 954-949.

[4] Whittaker, M.; Dubina, E.; Plank, J.; Black, L.: *The Effects of Cement Prehydration on Engineering Properties*, Cement and Concrete Science, Birmingham, **2010,** S. 101-104.

[5] Winnefeld, F.: *Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers*, ZKG International 61 (2008), S. 68-77.

[6] Dubina, E.; Plank, J.: *Influence of moisture- and CO2-induced ageing in cement on the performance of admixtures used in construction chemistry*, ZKG International 65 (2012), S. 60-68.

[7] Dubina, E.; Black, L.; Sieber, R.; Plank, J.: *Interaction of water vapour with anhydrous cement minerals*, Advances in Applied Ceramics 109 (2010), S. 260-268.

[8] Plank J.; Dubina E.; Wadsö L.: *Surface prehydration of cement clinker phases and industrial cements, caused by water vapour*, 7th International Symposium on Cement and Concrete (ISCC), Jinan (China), **2010**.

[9] Dubina, E.; Sieber, R.; Plank, J.; Black, L.: *Effects of pre-hydration on hydraulic properties of Portland cement and synthetic clinker phases*, Cement and Concrete Science, Manchester, **2008,** S. 46-49.

[10] Dubina, E.; Wadsö, L.; Plank, J.: *A sorption balance study of water vapor sorption on anhydrous cement minerals and cement constituents*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 1196-1204.

[11] Dubina E.; Plank J.; Wadsö L.; Black L.; König H.: *Investigation of the long-term stability during storage of cement in drymix mortars, Part 1. Prehydration of clinker phases, free lime and sulfate phases under different relative humidities (RH)*, ALITINFORM 3 (2011), S. 38-45.

[12] Estival J.; Taquet P.; Goetz-Neuenhoeffer F.; Neubauer J.; Stabler C.; Kwasny-Echterhagen R.; Alt C.: *A New Technology to Improve Shelf-life Stability of Calcium Aluminate Cement Based Drymix Mortars*, in: Leopolder F. (Ed.), Drymix Mortar Yearbook **2012,** S. 38-47.

[13] Dubina, E.; Plank, J.; Black, L.; Wadsö, L.: *Impact of environmental moisture on C_3A polymorphs in the absence and presence of $CaSO_4 \cdot 0.5\,H_2O$*, Advances in Cement Research 26 (2014), S. 29-40.

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Johann Plank sekretariat@bauchemie.ch.tum.de
Technische Universität München
Lichtenbergstr. 4

85747 Garching b. München

Herterich, J., Black, L., Richardson, I.

Microstructure and Phase Assemblage of Low-Clinker Cements during Early Stages of Carbonation

1. Introduction

It is well established that a reduced rate of hydration is observed in composite cement materials, but there remains a lack of knowledge regarding the early age reaction kinetics of the separate phases. This may become important when considering early removal of formwork in practice. Furthermore, the reduced $Ca(OH)_2$ content, characteristic of composite cements, presents additional limitations when considering resistance to carbonation induced corrosion. The decrease in portlandite content results in a reduced pH; allowing carbonation to progress more readily. This behaviour is likely to become more pronounced with increasing levels of replacement. Moreover, the expected retardation of the rate of CO_2 ingress typically observed in PC systems upon carbonation is a result of densification of the microstructure. This, however, is not concurrent with the behaviour exhibited in composite cements with high replacement levels, in which carbonation may lead to a coarser microstructure and greater porosity.
This study investigates the effects of carbonation following short curing periods (72 h) on CEMI and composite cement systems (30% PFA & 30% GGBS). Carbonation behaviour changed compared to 'idealised'/28 day lab cured samples and accelerated carbonation testing. Carbonation of $Ca(OH)_2$ and C-S-H did not occur simultaneously, with decalcification of C-S-H only beginning once no more $Ca(OH)_2$ was available. Decalcification and dealumination of the C-S-H phase occurred following exposure to ambient [CO_2], and $CaCO_3$ microcrystals were observed in the outer product (Op) regions only. A reduction in the Ca/Si ratio of the Ip C-S-H appears to be a result of migration of the Ca ions, driven by a concentration gradient. Furthermore, the rate and extent of carbonation and the nature of the carbonate species formed is dependent on both the level of replacement and the replacement material.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

A CEM I 52.5R cement was selected for this study; to ensure early age strength development in the composite systems. The chemical composition, determined by x-ray fluorescence (XRF), for the CEM I 52.5R, PFA and GGBS used are shown in Table 1. Table 2 displays the mineralogical composition of the cement clinker.

Table 1:
Chemical composition of raw materials

		LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Total
CEM I 52.5R	%	1.50	20.50	4.60	2.40	0.30	0.00	63.40	2.00	3.60	0.74	0.13	0.30	99.47
PFA	%		70.83	24.36	2.24	1.48	0.05	0.06	0.23	0.00	0.64	0.10	0.05	100.04
GGBS	%	2.35	35.71	10.65	0.45	0.73	0.23	43.32	3.97	3.06	0.45	0.16	0.02	98.74

Table 2:
Mineralogical composition of CEMI 52.5R (determined by Bogue calculation)

		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
CEM 52.5R	%	68	10	9	7

2.2. Experimental

Three paste systems (CEMI, and CEMI with 30% replacement by volume of PFA or GGBS), w/b = 0.57, were investigated. The CEM I used was free from limestone. Samples were cast and sealed in small plastic vials (ø = 12 mm, h = 47 mm) and rotated for 72 hours (t_0) at 22^o +/-2^{o}C. This allowed the systems to develop enough strength to allow sample preparation and conditioning, while still replicating early removal of formwork. Samples were then sliced 0.5 mm thick; to study carbonation kinetics without impact from the effects of porosity and transport properties. Therefore, it is implied that the study characterises the carbonation behaviour of the concrete in the cover region, rather than of the bulk concrete. Cut samples were subjected to conditioning at either ambient CO_2 conditions (300-400 ppm CO_2, approx. 24^{o}C) or in a CO_2 free environment. All samples were conditioned at a relative humidity (RH) of 72.6% for up to 14 days. Characterisation was performed at t_0, 1, 2, 4, 7 & 14 days. All samples were hydration stopped prior to analysis by immersion in isopropanol for a period of 2 hours and then washed 3 times with diethyl ether and finally heated at 40^{o}C on a hotplate for 10 minutes[1].

Attenuated total reflectance (ATR) FTIR spectroscopy was performed over a wavenumber range 0 - 4000cm^{-1}. Analytical TEM data was collected on Ar ion-beam milled samples. ^{29}Si MAS NMR and ^{27}Al MAS NMR spectra were collected by the solid-state NMR service at Durham University. The ^{29}Si NMR spectra were collected at an operating frequency of 79.438MHz, a spin rate of 6000Hz and pulse duration of 4.5µs. The spectra for the GGBS system used a 20ms acquisition time and a 5.0s recycle time for 1300 repetitions. The PFA spectra were collected with a 30ms acquisition time and a 1.0s recycle time for 1400 and 2400 repetitions for the non-carbonated and carbonated samples respectively. ^{27}Al spectra were collected at an operating frequency of 104.199MHz, and spin speeds of 12000Hz for the PFA systems, 12957Hz for the non-carbonated GGBS systems and 13061Hz for the carbonated GGBS systems, and no proton decoupling. A pulse duration of 1.0µs, 10ms acquisition time and 0.2s recycle time were used for all samples. The number of repetitions were 3100 (non-carbonated GGBS), 6000 (non-carbonated PFA & carbonated GGBS) and 4350 (carbonated PFA). The ^{29}Si spectra were fitted with peaks using a Voigt line shape and the resulting data used to calculate the mean aluminosilicate chain length and mean Al/Si ratio of the samples. Deconvolutions were verified to be correct when the Al/Si ratio was in good agreement with that calculated from analytical TEM data.

3. Results and discussion

ATR-FTIR data were collected for all the samples exposed to ambient CO_2. Figure 1 displays the characteristic carbonates stretching band at 1400 - 1500cm^{-1} collected for the 30% GGBS system. Exposure to CO_2 led to progressive carbonation. However a substantial increase is observed between 2 and 4 days. Figure 2 shows the normalised spectra for the silicate bands (a) and the $Ca(OH)_2$ peak (b). The consumption of $Ca(OH)_2$ and the decalcification of C-S-H, indicated by a small shift in the silicate band to a higher wavenumber, are concurrent with the large increase in $CaCO_3$ content. The consumption of portlandite, and therefore the loss of buffering capacity, permits a more rapid rate of carbonation within the sample. Furthermore the early age carbonation of $Ca(OH)_2$ and C-S-H are not simultaneous, as widely reported for well-cured systems[2], but carbonation of C-S-H only begins once there is no more $Ca(OH)_2$ available.

Similar behaviour was seen for the 30% PFA system, whereas in the CEMI system it was observed between 4 and 7 days. The loss of buffering capacity at an earlier age in

the composite cements is a result of their lower initial $Ca(OH)_2$ contents, and is expected to occur at increasingly earlier ages with increasing levels of replacement.

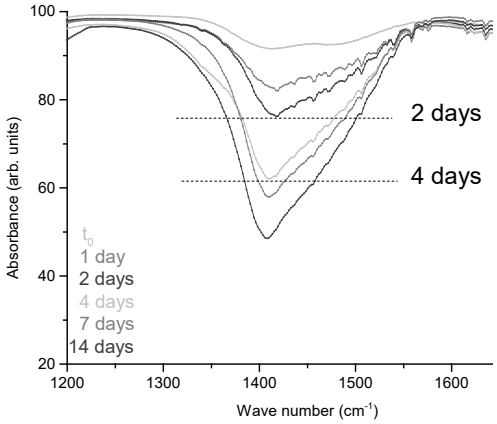


Figure 1: ATR-FTIR spectra for 30% GGBS exposed to ambient $[CO_2]$ showing $CaCO_3$ content between 1000 – 1800cm^{-1}

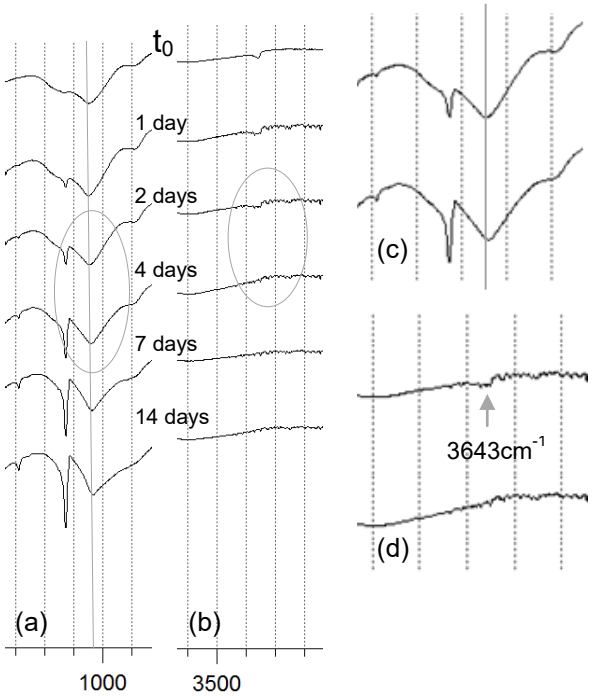


Figure 2: ATR-FTIR spectra for 30% GGBS exposed to ambient $[CO_2]$ showing (a) silicate bands (with magnification of circled area shown (c)) and (b) $Ca(OH)_2$ peak (3643cm^{-1}) (with magnification of circled area shown in (d))

TEM-EDX analyses of both inner product (Ip) and outer product (Op) C-S-H were collected following 7 days exposure for the CEMI system and 4 days for the composite systems. All areas were free from crystalline phases. The mean Ca/Si, Ca/(Al+Si) and Al/Si ratios for Ip and Op C-S-H are given in Table 3 for the non-carbonated CEMI sample. The Ca/Si ratio of 1.70 is in good agreement with that typically recorded for neat PC systems[3]. It is interesting to note a bimodal distribution is exhibited; in agreement with [4] which showed a bimodal distribution of the Ca/Si ratio in young pastes which subsequently became unimodal with time.

Table 3:
Mean Ca/Si, Ca/(Al+Si) and Al/Si ratios for C-S-H for CEMI conditioned for 7 days at 0% $[CO_2]$

		Ca/Si		Ca/(Al+Si)		Al/Si	
	N	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Op	20	1.61	0.14	1.45	0.11	0.11	0.03
Ip	20	1.79	0.17	-	-	0.07*	-
All	40	1.70	0.18				

N = number of analyses, S.D. = standard deviation
*Determined from regression analysis of Al/Si-Mg/Si plots at Mg/Si = 0

EDX data collected for the 30% GGBS system is given in Table 4 for both the non-carbonated (4(a)) and carbonated (4(b)) samples. The sample conditioned in a CO_2 free environment had a Ca/Si ratio of 1.39 and an Al/Si ratio of 0.16 (Op) and 0.11 (Ip).

The decreased Ca/Si ratio and increased Al/Si ratio, compared to the CEMI system, is a relationship well established in the literature [5, 6]. Furthermore, the decreased Ca/Si ratio indicates considerable reaction of the slag. The Mg/Al ratio of the hydrotalcite-like phase (derived from the linear regression plot of Al/Si – Mg/Si) was determined to be 2.78 for the 0% CO_2 system; higher than the values of 2 reported for many older samples. However, the ratio is predicted to decrease with age [6]. The Ca/Si ratio for the carbonated slag sample (Ca/Si 0.57) confirms C-S-H decalcification, supporting the ATR-FTIR data. Comparing the level of carbonation of the Ip and Op regions, (calculated from the change in Ca/Si ratio before and after carbonation), both regions have undergone similar levels of decalcification; Ip = 56.6%, Op = 59.5%. This decrease in Ca/Si ratio is also accompanied by a decrease in the Al/Si ratio of the Op region, with dealumination of the C-(A)-S-H phase from an Al/Si ratio of 0.16 to 0.10. Additional EDX data points are required to accurately calculate the Al/Si ratio of the Ip C-S-H and Mg/Al of the hydrotalcite-like phase, and are therefore not shown here.

Table 4:
Mean Ca/Si, Ca/(Al+Si) and Al/Si ratios for C-S-H for 30% GGBS (as previously shown in [7])

(a) conditioned for 4 days at 0% [CO_2]

		Ca/Si		Ca/(Al+Si)		Al/Si	
	N	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Op	50	1.48	0.18	1.28	0.12	0.16	0.07
Ip	25	1.22	0.08	-	-	0.11*	-
All	75	1.39	0.20				

(b) conditioned for 4 days at ambient [CO_2]

		Ca/Si		Ca/(Al+Si)		Al/Si	
	N	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Op	15	0.60	0.07	0.55	0.06	0.10	0.03
Ip	33	0.53	0.06	-	-	-	-
All	35	0.57	0.07				

N = number of analyses, S.D. = standard deviation
*Determined from regression analysis of Al/Si-Mg/Si plots at Mg/Si = 0

Table 5(a) displays the EDX data collected for the 30% PFA sample conditioned at 0% CO_2. Following hydration for only 72 hours, minimal or no measurable reaction of PFA was expected[8,9]. However, the Ca/Si ratio for the non-carbonated sample of 1.55 (compared to 1.70 for the CEM I system) indicates slight reaction of the PFA has occurred. However, the extent of reaction is less than for the slag sample, where a Ca/Si ratio of 1.39 was observed. Girao *et al*. (2010) [10] reported Ca/Si ratios of 1.41 and 1.49 for Ip and Op regions, respectively, in a 30% PFA system hydrated for one month, emphasising the slower reaction rates typical of PFA. A slightly higher Al/Si ratio for the PFA sample, Op 0.13, compared to the neat system, Op 0.11, but a lower ratio than that of the slag system, Op 0.16, further corroborates this observation.
EDX data was collected for the carbonated PFA sample (Table 5(b)). This was more challenging for the fly ash sample, areas of C-S-H that were wholly amorphous were more difficult to find, and currently no EDX analyses were possible for Op regions. Not only does this indicate a greater extent of carbonation in the sample, but the slower reaction rate is likely to have produced a less developed, porous, microstructure, in which CO_2 is able to diffuse through more readily, and in which the availability of

hydrate phases for carbonation is lower in comparison to the slag system. Decalcification of Ip C-S-H is confirmed by the decrease in Ca/Si ratio, again verifying the results from the ATR-FTIR analysis.

Table 5:
Mean Ca/Si, Ca/(Al+Si) and Al/Si ratios for C-S-H for 30% PFA

(a) conditioned for 4 days at 0% [CO_2] (as previously shown in [7])

		Ca/Si		Ca/(Al+Si)		Al/Si	
	N	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Op	25	1.62	0.10	1.37	0.09	0.13	0.05
Ip	19	1.53	0.08	-	-	-	-
All	44	1.55	0.10				

(b) conditioned for 4 days at ambient [CO_2]

		Ca/Si		Ca/(Al+Si)		Al/Si	
	N	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Op	-	-	-	-	-	-	-
Ip	16	0.86	0.14	-	-	0.09	0.02
All	16	0.86	0.14				

N = number of analyses, S.D. = standard deviation

TEM micrographs from the GGBS and PFA samples are displayed in Figures 3 and 4 respectively. Non-carbonated and carbonated samples are shown in Figures (3, 4) (a) and (3, 4) (b) & (c) respectively. Fibrillar and foil like morphology of the Op C-S-H is evident in both systems, confirming the reduction in Ca/Si ratio already observed in the EDX data [5]. The carbonated samples in Figures 3(b) and 4(b) display a coarsening of the Op C-S-H as a result of carbonation, corresponding to decalcification of the C-S-H. Ip regions showed no change in the microstructure. Microcrystals of $CaCO_3$ were observed in the Op regions only, Figures 3(c) and 4(c), forming on fibrils of Op C-S-H. SAED patterns confirmed the microcrystals to be calcite in the GGBS cement, and both calcite and vaterite in the PFA blend. The microgrpahs indicate the Ip C-S-H has been unaffected by carbonation, however EDX data clearly shows decalcification has occurred, with a similar level observed for both Ip and Op regions in the slag system. Groves *et al* (1990) [11], proposed that the decrease in the Ca/Si ratio of the Ip C-S-H without any visual change in the microstructure was the cause of carbonation shrinkage; the Ca^{2+} cations migrating from Ip regions to Op regions in order to maintain equilibrium due to a concentration gradient.

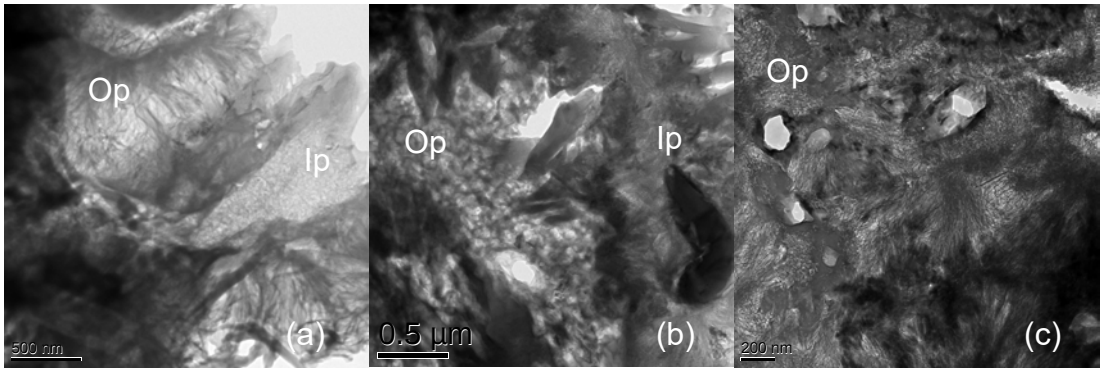


Figure 3: TEM micrographs for 30% GGBS sample after 4 days exposure at (a) 0% CO_2 (b) (as previously shown in [7]), & (c) ambient CO_2

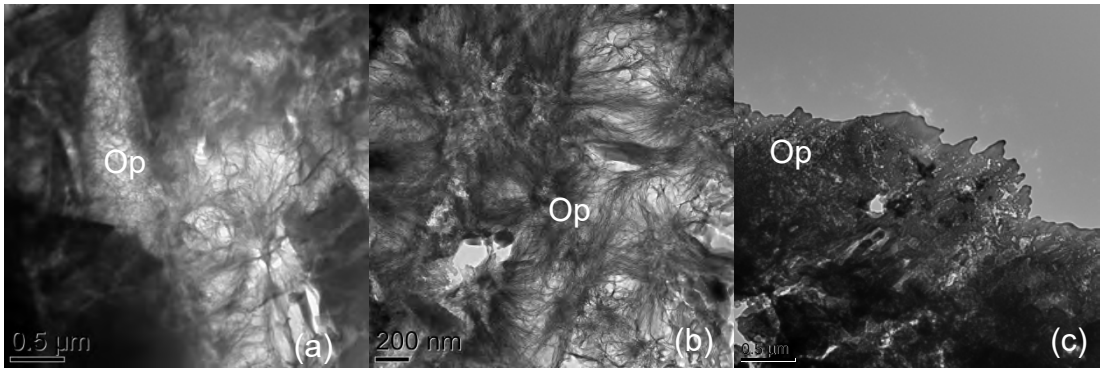


Figure 4: TEM micrographs for 30% PFA sample after 4 days exposure at (a) 0% CO_2 (b) & (c) ambient CO_2

Figure 5 shows the ^{29}Si MAS NMR spectra collected for the 30% GGBS sample, as well as the fitted hydrate peaks and fitted spectra. The results from the deconvolution of the spectra for both the slag and the PFA systems are given in Table 6. Both Figure 5 and Table 6 reveal a reduction in the intensity of the Q^1 peak (end-chain unit) as a result of carbonation for both systems. This decrease is accompanied by a large increase in the Q^2 peak (dimeric silicate unit), with a resulting increase in the mean aluminosilicate chain length (MCL). The increased polymerisation confirms the decalcification of the C-S-H phase [12]. The MCL of the two non-carbonated systems are similar, however a greater degree of polymerisation is evident in the PFA sample following exposure to CO_2. A small reduction in the intensity of the Q^2(1Al) peak was also observed for the carbonated systems, this is a further indication that withdrawal of Al from the C-(A)-S-H phase has occurred, as previously observed in the TEM-EDX analysis. Consequently, both data sets see a decrease in the mean Al/Si ratio following exposure to ambient CO_2 concentrations.

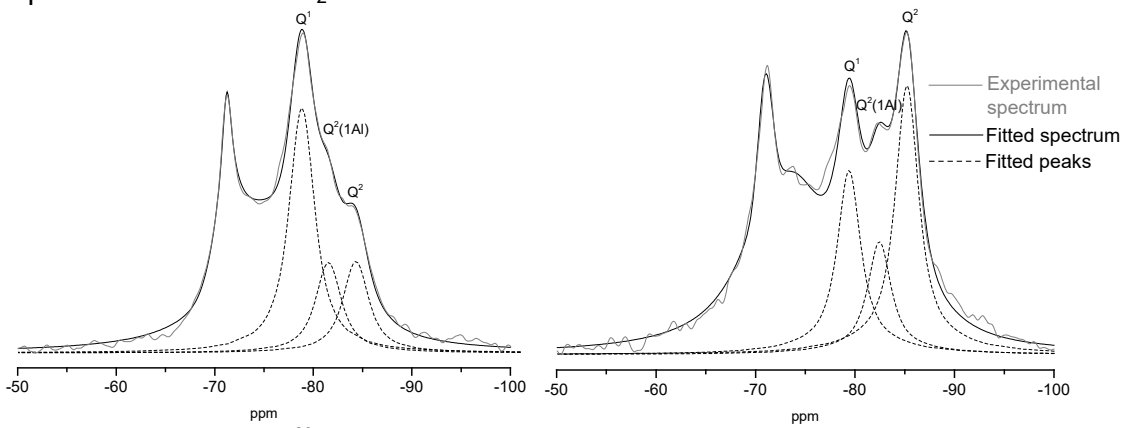


Figure 5: Single-pulse ^{29}Si MAS NMR spectra for 30% GGBS samples following 4 days exposure at (a) 0% [CO_2] (b) ambient [CO_2] (showing hydrate peak fitting only- anhydrous PC and slag peak fitting will be discussed separately from this paper)

Table 6: Results from deconvolution of Single-pulse ^{29}Si MAS NMR spectra for 30% GGBS & 30% PFA samples following 4 days exposure at 0% [CO_2] & ambient [CO_2]

		Chemical shifts (ppm)			Relative intensities (%)				Al/Si	Al/Si TEM (s.d)	
		Q^1	Q^2(1Al)	Q^2(0Al)	Q^1	Q^2(1Al)	Q^2(0Al)	MCL	NMR	Op	Ip
30% GGBS	non-carbonated	-78.84	-81.54	-84.32	30.13	11.10	11.22	3.24	0.11	0.16 (0.07)	0.11
30% GGBS	carbonated	-79.4	-82.45	-85.23	17.29	10.55	25.07	6.73	0.10	0.10 (0.03)	-
30% PFA	non-carbonated	-78.45	-80.91	-84.5	26.34	7.14	7.81	3.41	0.09	0.13 (0.05)	0.11
30% PFA	carbonated	-78.87	-81.92	-84.98	9.5	5.88	20.47	8.16	0.08	-	-

MCL = mean aluminosilicate chain length for C-S-H

Finally, ^{27}Al MAS NMR provides some insight into the effect of carbonation on the AFm phases. Figure 6 displays the spectra collected for both the GGBS (left) and PFA (right) samples. The non-carbonated systems are shown in (a) and the carbonated systems in (b). XRD reveals no significant change in AFt content (chemical shift at ≈13ppm) at this age for the carbonated and non-carbonated samples. Following this, qualitative interpretation of the data shows a substantial decrease in the peak at ≈9ppm, in comparison to the peak attributed to AFt. Both AFm [13] and the hydrotalcite-like phase have a chemical shift at ≈9ppm, here, however, it is probable that peak is due to AFm, small amounts of AFm phases have been present in XRD data, whereas hydrotalcite has only been observed in some of the TEM analyses. Assuming the peak at ≈9ppm is due to an AFm phase, carbonation causes dramatic decomposition of this phase in both the slag and PFA sample, in which it completely disappears.

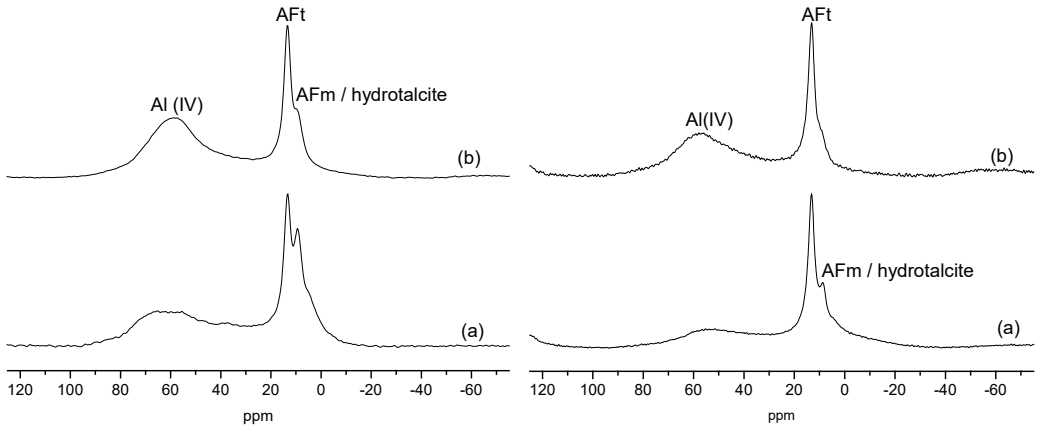


Figure 6: Single-pulse ^{27}AL MAS NMR spectra for 30% GGBS (left) & 30% PFA (right) samples following 4 days exposure at (a) 0% [CO_2] (b) ambient [CO_2]

4. Conclusions

- ATR-FTIR data showed a large increase in carbonate content following consumption of $Ca(OH)_2$, indicating carbonation is able to progress much more rapidly once portlandite, and therefore the buffering capacity, has been depleted.
- Decalcification of the C-S-H phase only began once there was no more $Ca(OH)_2$ available, unlike simultaneous carbonation of both phases as previously reported.
- TEM-EDX analyses revealed both decalcification and dealumination of the C-(A)-S-H phase in the composite materials following exposure to CO_2 for 4 days.
- TEM micrographs revealed coarsening of the Op region, with $CaCO_3$ microcrystals forming on Op C-S-H fibrils only. The decrease in Ca/Si ratio of the Ip regions was therefore attributed to the migration of Ca^{2+} cations, driven by a concentration gradient.
- ^{29}Si MAS NMR data confirmed decalcification of the C-S-H phase with a decrease in the intensity of the Q^1 peak and an increase in the intensity of the Q^2 peak following exposure to CO_2. A small reduction in the Q^2(1Al) peak further confirms the removal of Al from the C-(A)-S-H phase.
- ^{27}Al MAS NMR spectra indicate carbonation of AFm, rather than of AFt, at this age.

5. Acknowledgements

The authors thank Nanocem (nanocem.org) for funding this research and the solid-state NMR service at the University of Durham for collecting the MAS NMR spectra.

References

[1] Zhang J., Scherer G. W., 2011. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, 41, 1024-1036.

[2] Groves, G.W., et al., 1991. *Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes due to Carbonation.* Journal of the American Ceramic Society, 74(11), 2891-2896.

[3] Richardson I. G., 2000. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22, 97-113.

[4] Richardson I. G., Groves G. W., 1993. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. *Journal of Materials Science*, 28, 265-277.

[5] Richardson I. G., Groves G. W., 1992. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of Materials Science*, 27, 6204-6212.

[6] Taylor R., *et al* 2010. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast furnace slag blends containing 0-100% slag. *Cement and Concrete Research*, 40, 971-983.

[7] Herterich J., et al 2015. Microstructure and phase assemblage of low-clinker cements during early stages of carbonation. The 14th *International Congress on the Chemistry of Cement Conference Proceedings.* 13th-16th October 2015, Beijing, China.

[8] Deschner F., *et al*, 2012. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*, 42, 1389-1400.

[9] Fraay, A. L. A., *et al*, 1989. The reaction of fly ash in concrete. A critical examination. *Cement and Concrete Research*, 19, 235-246.

[10] Girao A. V., *et al*, 2010. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement – 30% fly ash blends hydrated at 55^{o}C. *Cement and Concrete Research*, 40, 1350-1359.

[11] Groves G. W., *et al* 1990. The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3, 117-125.

[12] Sevelsted T. F., Skibsted J., 2015. Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research,* 71, 56-65.

[13] Skibsted J., *et al*, 1993. Characterization of calcium aluminate phases in cemenst by 27Al MAS NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 32, 1013-1027.

Authors:

Julia Herterich cn08j6h@leeds.ac.uk
Leon Black
Ian Richardson

Institute for Resilient Infrastructure
School of Civil Engineering
University of Leeds

Xu Linglin, Wang Peiming*, Zhang Guofang, Yang Xiaojie, Wu Kai

Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education, 4800 Cao'an Road, Shanghai 201804, China

Influence of Calcium Sulfate on the Hydration of Portland Cement- Calcium Sulfoaluminate Cement Blends

Abstract: Recently, lots of interest was paid toward calcium sulfoaluminate cements, not only due to the technical behavior, but also to environmentally friendly features which related to their manufacturing process. This presented study mainly focuses on the effect of calcium sulfate variety (α-hemihydrite, natural gypsum and anhydrite) and amount on the hydration of the Portland cement- calcium sulfoaluminate cement blends. Meanwhile, the hydration was recorded and characterized from the aspects of drying shrinkage, hydration heat evolution and phase composition change. Results show that the reactivity and the amount of the calcium sulfate determine the balance between the hydration products of ettringite and monosulphoaluminate, and also the early hydration kinetics such as the formation content of ettringite. Shrinkage is compensated by the addition of calcium sulfate to some extent, but due to the conversation from ettringite to monosulphoaluminate, their early hydration is more complex than neat Portland cement. In contrast, expansion happens in those samples with higher calcium sulfate (especially with α-hemihydrite). Lager size of secondary gypsum forms besides massive ettringite, which result in higher inner pressure and consequently do harm to the later strength. In this way, once those ternary systems are applied, both the variety and content of calcium sulfate should be seriously taken into consideration.

Keywords: calcium sulfoaluminate cement; calcium sulfate; hydration; ettringite; expansion

1. Indroduction

Portland cement, though widespread and applied in the world, its production emits around 5% of the worldwide carbon dioxide man-made emission [1]. While CSA cement, which refers to those clinkers rich in ye'elimite ($C_4A_3\overline{S}$) or "Klein's Compound", it has attracted more and more attention due to its lower carbon footprint [2]. Firstly, the sintering temperature required for the manufacture of CSA clinker is 150~200℃ lower than that for Portland cement clinker [3]. And the demand for limestone only accounts for half of that for Portland cement (For example, calculated from the amount of calcium oxide in the chemical composition: $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaSO_4$ (36.7%) to $3CaO{\cdot}SiO_2$

(73.7%)) [4]. Additionally, because of the porous nature of ye'elimite, the clinker is much easy to be grinded than other clinkers, resulting in less energy consumption. Even compared with similarly calcium aluminate cement which also is rich in alumina, CSA clinkers have further advantages that they can be produced in existing PC plants from relatively inexpensive raw materials (sometimes even from industrious wastes such as Municipal Solid Waste Incineration [5]), and are thus comparatively economical [6].

In practice, to yield several different classes of binder such as shrinkage- compensating cements or self-stressing cement, certain amounts anhydrite is usually intergrounded with the CSA clinker [2]. Then once CSA cement contacted with water, ettringite is formed as the main crystalline hydration product. Since ettringite can incorporate 48.9% of water into its crystal structure, it consume large amount of free water in the early age, which accounts for the fast setting of rated cementitious materials due to chemical desiccation [7]. The growth of ettringite needles results in expansion and has a prominent impact on shrinkage compensation. However, monosulfate (AFm) starts to form when sulfate is not available from the pore solution [8]. So the dissolution rate and amount of sulfate are highly dependent on the source of calcium sulfate [9-12].

Although the neat calcium sulfoaluminate cement [3, 13-16] or the blends with calcium sulfate [12, 17-18] is widely investigated, but studies related to the hydration of ternary blends with Portland cement-calcium sulfoaluminate cement and calcium sulfate [19] [20-21] are still theme of debate. Since the formation of portlandite from Portland cement affects not only the pH value but also chemical environment for ettringite formation [22-23], so the addition of Portland cement or lime is also of great importance. In this regard, three sources of calcium sulfate with different properties were further added in this study. This paper aims to investigate the influence of two main aspects revolving the optimization of hydration and performance of CSA doped ternary systems. The first one is the form of calcium sulfate incorporated in the system, recognizing that the gypsum and hemi-hydrate is more readily available than anhydrate. Another aspect is to investigate the impact of sulfate amount on the whole hydration.

2. Experimental

2.1 Raw Materials

The PC (CEM I 42.5) and SAC used in this study were obtained from Xinfa cement Co. and Beijixiong special cement Co. Three sources of calcium sulfate were used, natural anhydrite (A), natural gypsum (G) and α-hemihydrate (H). The chemical compositions of raw materials were determined by X-ray fluorescence (XRF), as shown in Table 1.

Tab.1: Chemical composition of raw materials (wt. /%)

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Loss
PC	21.50	65.20	4.14	2.40	2.57	2.89	0.84	0.67	0.32	2.67
SAC	6.08	41.70	32.60	1.87	1.93	9.71	0.18	-	1.38	-
A	1.72	39.44	0.35	0.16	1.80	51.96	-	-	0.02	4.41
G	18.13	24.50	5.29	1.96	3.17	29.80	-	-	-	-
H	2.05	40.30	0.08	0.02	0.01	57.30	-	-	-	-

2.2 Mix proportion

The binders were prepared with different sources and contents of calcium sulfate, and the composition of all the mixtures was summarized in Table 2. The water to binder ratio was fixed in 0.5.

Tab. 2: Mix proportion of ternary systems (wt. /%)

Specimens No.	PC	SAC	A	G	H
S0	77.50	22.5	-	-	-
SA1	77.50	16.87	5.63	-	-
SG1	77.50	16.87	-	5.63	-
SH1	77.50	16.87	-	-	5.63
SA2	77.50	11.25	11.25	-	-
SG2	77.50	11.25	-	11.25	-
SH2	77.50	11.25	-	-	11.25

2.3 Experimental Process

2.3.1 Free expansion

The free expansion of the mortars was tested according to the Chinese Standard JC313-82, all the samples were demoulded after 24 hours but the curing condition was set at 20℃ and (60±5)%. The zero value was determined after 1 day, and the change in length was measured after another 1, 3, 5, 7 and 28 days.

2.3.2 Heat evolution

An isothermal heat-conduction calorimeter (TAM air C80, Thermometric, Sweden) was used to measure the hydration heat evolution of the binders. The temperature in chamber was (20±0.1)℃. Binders and water were tempered for several hours before mixing, then the water was injected into the reaction vessel and the samples were stirred out of the calorimeter for several seconds. To monitor the whole great changes during early age, data logging was continued up to 11 days.

2.3.3 Hydration products

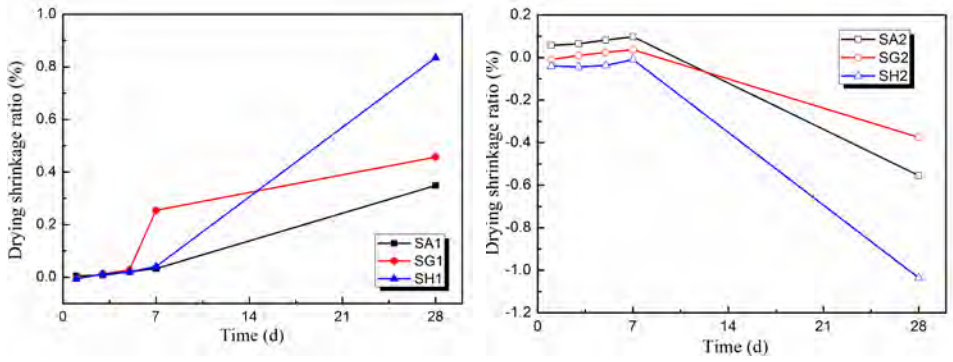
XRD (Rigaku-D/max2550VB3+) was employed for detecting the formation content of ettringite in cement pastes. Before this test, samples were ground to a fineness of about 400 m^2/kg Blaine surface areas at the end of each aging period, treated with acetone and diethyl-ether to stop hydration and stored in a desiccator to ensure protection against water and carbon dioxide. Since the characteristic peak of ettringite is near about 9.1°, the scanning was performed between 8.5° and 9.5° with a 2θ increment 0.02° per min, step scanning mode, a dwell time of 4 s, and a Cu Kα radiation. The integrate area of ettringite was calculated automatically by the software of MDI Jade 6.0 with the function of “Profile fitting” and as Ref. [14].

The microstructure of fresh fractured surfaces were examined under the ESEM (FEI, QUANTA 200) using the low vacuum mode (at 1 Torr H_2O).

3. Results and discussion

3.1 Drying shrinkage

The free shrinkage ratio for ternary system mortars with different amount of calcium sulfate are summarized in Fig. 1. It's evident that shrinkage happens for the ternary systems with low calcium sulfate addition (Fig. 1a), while expansion appears in the majority of those systems with higher calcium sulfate (Fig. 1b). Nevertheless how much calcium sulfate was added, the length of samples change slightly within first 7 days, but obvious shrinkage or expansion happen after 7 days. It confirms that though large amount of calcium sulfate provides different environment to stabilize the ettringite crystals, but excessive calcium sulfate would result in a high inner pressure which is harmful to the later mechanical properties, especially for those mortars with α-hemihydrate. In general, systems with α-hemihydrate show the most prominent dimensional change. For instances, both SH1 and SH2 exhibit highest shrinkage (0.83%) or expansion (1.04%) after 28 days.

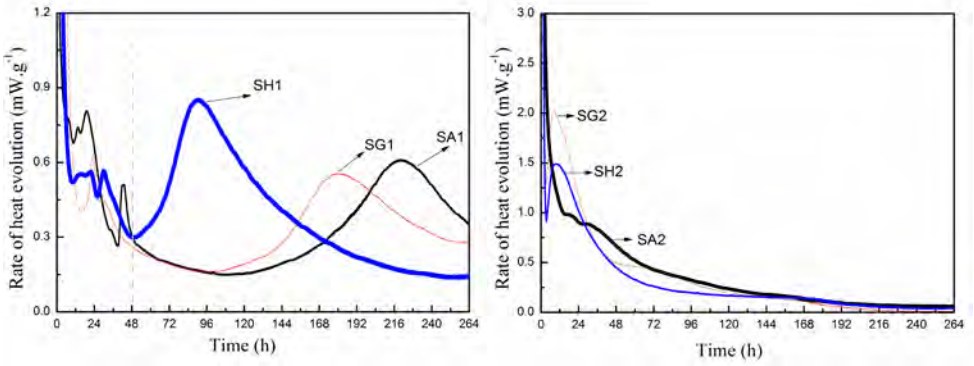


(a) low calcium sulfate (b) high calcium sulfate

Abb.1: Shrinkage characteristics of mortars with different calcium sulfate

3.2 Hydration heat

The rate of heat evolution for the ternary system with low calcium sulfate addition was shown in Fig. 2(a). Compared with the well-known neat Portland cement, the ternary binder shows a completely different hydration route. Apart from the initial peak resulting from the rapid dissolution and formation of ettringite [8], there are other four distinct exothermic peaks in the curves of SA1 and SH1, but only two distinct exothermic peaks for SG1. In the first 48 hours, the second and third maximum rates of heat evolution of SA1 are higher than that of SH1. It implies that anhydrite plays an accelerating role in the very beginning hydration of ternary binder. However, the hydration evolution rate of SA1 is surpassed and the heat evolution peak also appears much later than that of SH1. However, depending on the variety of calcium sulfate, all curves for samples with high calcium sulfate addition (Fig. 2(b)) show a completely different hydration process from that with low amount of calcium sulfate (Fig. 2(a)), which only shows one or two heat evolution heat. And the difference between different samples is also not so prominent. The maximum rates of heat evolution for SG2, SH2, SA2 decline gradually, which are 2.01, 1.48 and 0.88 $J.(g.h)^{-1}$, respectively .



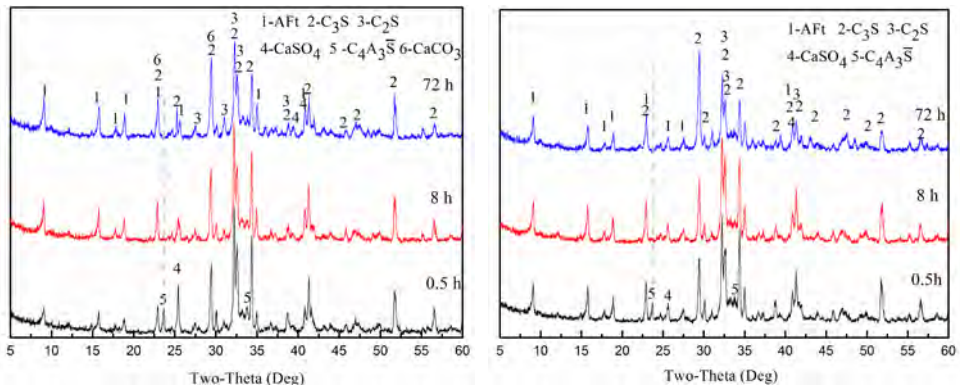
(a) low calcium sulfate (b) high calcium sulfate

Abb. 2: Rate of heat evolution of pastes with different calcium sulfate (within 11 days)

3.3 Microstructure

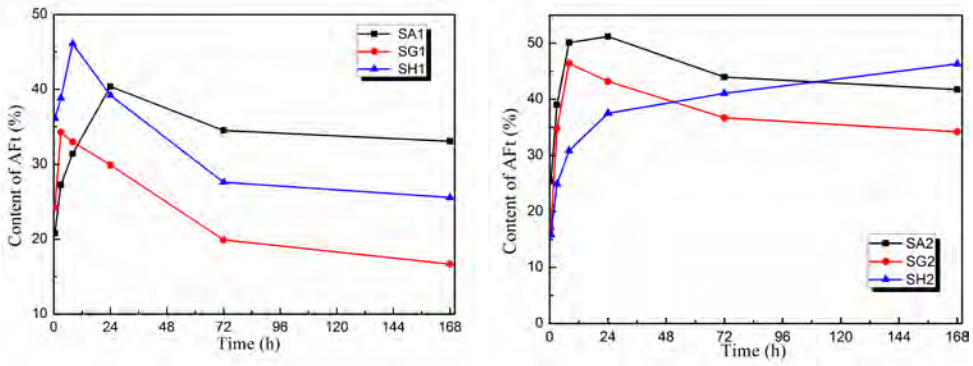
Given the heat evolution curves stands for the whole early hydration, it is quite difficult to define chemical reaction details at early stage, XRD analysis (both qualitative and semi-quantitative) was applied in this paper. As can be seen from Fig. 3, ternary systems with anhydrate or hemihydrite show similar hydration pattern. After 0.5 hour, few amount of ye'limite can be detected; while no ye'limite can be seen from those patterns after 8 hours. Since monosulfate has proven a difficult subject for XRD analysis for its low crystallinity and changeable reflections [24], the main hydration products which can be detected by XRD is ettringite. The only difference relies on the formation amount of ettringite, but it is not so reasonable to judge directly from the peak intensity. In this way, semi-quantitative analysis was applied in this research, and the formation content of ettringite is shown in Fig. 4. For the pastes with low calcium sulfate addition, the content of ettringite firstly increase prominently within first 24 hours and then decrease a lot (Fig. 4(a)); while that for the pastes with higher calcium sulfate increase greatly and then keeps comparatively stable(Fig. 4(b)). In addition, since no portlandite can be detected even after 72 hours, so it can be estimated that the formed portlandite reacts with alumina-containing phases to generate ettringite or monosulfate.

Combining Fig. 3 and Fig. 4 with the heat evolution process(shown in Fig. 2), it can be concluded that nevertheless which kind of calcium sulfate was applied, the early hydration of this presented ternary binder can be divided into two parts: aluminate reaction and silicate reaction, which is very similar to the CAC doped ternary systems [7]. In the first 48 hours (even less than 8 hours), ye'limite dissolves very rapidly and reacted with calcium sulfate, thus generates massive amount of ettringite. And then calcium sulfate dissolves step by step, and consequently brings to hydration heat somehow. But for those paste without enough sulfate addition, monosulfate also forms in the matrix which led to extra heat evolution peaks (as shown in Fig. 2(a)).



(a) SA1 (b) SH1

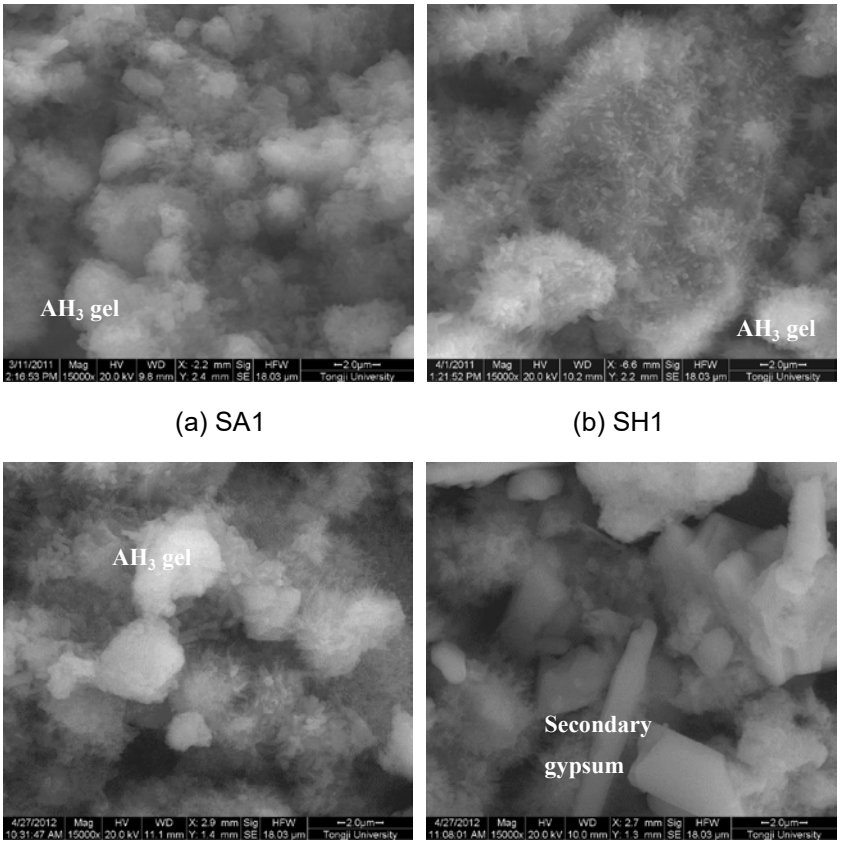
Abb. 3: Phase assemblage in the pastes with different calcium sulfate after hydrated for 0.5, 8 and 72 h



(a) low calcium sulfate (b) high calcium sulfate

Abb. 4: Ettringite amount in the pastes with different calcium sulfate (within 7 days)

Finally, the microstructure of pastes with different amount of anhydrite and hemihydrate after 3 day of hydration was analyzed with ESEM. As shown in Fig. 5, in general, massive fine ettringite needles and alumina gel forms in the matrix, and also covers around the unreacted clinkers. It also can be seen that if large amount of α-hemihydrate is present, corresponding ettringite (about 0.5~1 μm in size) forms directly on the surface of cement particles. Besides ettringite, coarser needle-like secondary gypsum (about 5 μm in size) also forms in the voids (Fig. 5(d)). Kunther et al [25] suggested that the coexistence of ettringite and gypsum displayed more rapid expansion than mortars in which no gypsum was predicted. And they attributed this phenomenon to the crystallization pressure, in which crystals forming from a supersaturated solution may exert pressure on their surroundings. This explains why the mortar with higher amount α-hemihydrate exhibits the highest expansion (Fig. 1), and further indicates that a high amount of ettringite [4] and an excess combination of calcium sulfate may cause the expansion potential, which can even bring to a their cracking.



(a) SA1 (b) SH1

(c) SA1 (d) SH1

Abb. 5: ESEM pictures of pastes with different calcium sulfate cured for 3 days

4. Conclusions

Based on the above experimental results, it could be concluded that the source and amount of calcium aluminate play a key role in the hydration of PC/SAC mixtures, and especially affect the formation and conversation of ettringite.

1. Generally, the early hydration of ternary systems can be divided into two parts: aluminate reaction and then silicate reaction.
2. Once the calcium sulfate is not available for the stability of ettringite, monosulfate would form instead, which result in more complex hydration process at early stage. If α-hemihydrate is added as a source of sulfate, the ettringite formed is comparatively most unstable, leading to most prominent changes in the lineal size.
3. After 3-days of hydration, ettringite and alumina gel forms directly on the surface of cement particles, while coarser needle-like secondary gypsum further forms in the voids when large amount of α-hemihydrate is added.

Acknowledgements

The authors acknowledge greatly for the financial support by the fund of National Natural Science Fund of China (51402216, 51308406), State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures (Wuhan University of Technology, SYSJJ2014-10), and

National Key Technology R&D Programs in the 12th Five-year Plan of China (2012BA20B02).

References

[1] M. Juenger, F. Winnefeld, J. Provis, J. Ideker: Advances in alternative cementitious binders, Cement Concrete Res, 41 (2011) 1232-1243

[2] Muzhen Su et al. : Calcium Sulfoaluminate Cement, in: 1 (Ed.), Press of Beijing University of Technology, Beijing, 1999

[3] L. Zhang, F. Glasser: Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h, Advances in Cement Research, 14 (2002) 141-156

[4] P. Chaunsali, P. Mondal: Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement- CSA Blends, J Am Ceram Soc, (2015)

[5] H.-s. Shi, K. Deng, F. Yuan, K. Wu: Preparation of the saving-energy sulphoaluminate cement using MSWI fly ash, J Hazard Mater, 169 (2009) 551-555

[6] Y. Shen, J. Qian: Utilisation of phosphogypsum for sulfate-rich belite sulfoaluminate cement production, (2015)

[7] S. Baueregger, M. Perello, J. Plank: Impact of carboxylated styrene–butadiene copolymer on the hydration kinetics of OPC and OPC/CAC/AH: The effect of Ca^{2+} sequestration from pore solution, Cement Concrete Res, 73 (2015) 184-189

[8] H.F.W. Taylor: Cement chemistry, Thomas Telford, London, 1997

[9] F. Xiuji, W. hui: The influence of gypsum on some properties of sulphoaluminate high early strength cement, Journal of Chinese Silicate Society, 12 (1984) 166-178

[10] S. Meifei, D. zhongyan, L. Kezong: Effects of different forms of calcium sulfate on the hydration and properties of casting cement, J.Chin.Silic.Soc, 10 (1982) 298-310

[11] M. García-Maté, G. Angeles, L. León-Reina, E.R. Losilla, M.A. Aranda, I. Santacruz: Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, Cement and Concrete Composites, 55 (2015) 53-61

[12] F. Winnefeld, S. Barlag: Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, J Therm Anal Calorim, 101 (2010) 949-957

[13] S.W. Tang, H.G. Zhu, Z.J. Li, E. Chen, H.Y. Shao: Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age, Constr Build Mater, 75 (2015) 11-18

[14] A. Telesca, M. Marroccoli, M.L. Pace, M. Tomasulo, G.L. Valenti, P.J.M. Monteiro: A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements, Cement and Concrete Composites, 53 (2014) 224-232

[15] F. Winnefeld, B. Lothenbach: Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, Cement Concrete Res, 40 (2010) 1239-1247

[16] L. Zhang, M. Su, Y. Wang: Development of the use of sulfo-and ferroaluminate cements in China, Advances in Cement Research, 11 (1999) 15-21

[17] S. Sahu, J. Havlica, V. Tomková, J. Majling: Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence various calcium sulphates, Thermochimica Acta, 175 (1991) 45-52

[18] S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini, C. Cosentino: Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources, Mater Struct, (2015) 1-14
[19] L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach: The ternary system Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties, Cement Concrete Comp, 32 (2010) 497-507
[20] R. Trauchessec, J.-M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B.L. Rolland: Impact of anhydrite proportion in a calcium sulfoaluminate cement and Portland cement blend, Advances in Cement Research, 26 (2014) 325-333
[21] L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saout, C.J. Muller, C. Famy: Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-calcium sulphate binders, Cement Concrete Comp, 33 (2011) 551-561
[22] P.K. Mehta: Effect of lime on hydration of pastes containing gypsum and calcium aluminates or calcium sulfoaluminate, J Am Ceram Soc, 56 (1973) 315-319
[23] R. Trauchessec, J. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland: Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends, Cement and Concrete Composites, (2014)
[24] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser: The AFm phase in Portland cement, Cement Concrete Res, 37 (2007) 118-130
[25] W. Kunther, B. Lothenbach, K.L. Scrivener: On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions, Cement Concrete Res, (2013) 23-29

Authors:

Dr. Linglin XU xulinglinok@hotmail.com
Tongji University
Jiading district, Cao'an Road. 4800
Shanghai 201804, China

Gründel, H.; Ludwig, H.-M.; Geisenhanslüke, C.; Müller, M.

Einfluss der Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Sulfatträger auf das Erstarrungsverhalten von Spritzbeton

1. Einleitung

Im Vergleich zu Normalbeton wird wenig Spritzbeton verbaut, jedoch sind die Einsatzgebiete aufgrund der Flexibilität von Spritzbeton vielfältig. Einige Beispiele sind:

- Baugrubensicherung
- Kanalauskleidungen
- Instandsetzungen
- Deiche
- Hangsicherung
- Bergbauarbeiten
- Tunnelbau.

Der Großteil des heute verbauten Spritzbetons kommt im Tunnelbau zum Einsatz. Die Vortriebssicherung wird meist auf Grundlage der Neuen Österreichischen Tunnelbauweise (NÖT) mit Spritzbeton vorgenommen. Um einen schnellen Vortrieb zu ermöglichen, ist es notwendig, dass der aufgebrachte Spritzbeton schnell erstarrt und eine frühe Festigkeit aufweist.

Grundvoraussetzung für eine Optimierung des Spritzbetons ist die genaue Kenntnis der Hydratationsabläufe und das Zusammenwirken der einzelnen Komponenten aus Klinker, Zusatzstoffen und –mitteln.

Ausgehend von drei Chargen eines Portlandzementklinkers mit unterschiedlicher Zusammensetzung (im Folgenden als Klinker 1, Klinker 2 und Klinker 3 bezeichnet) werden in diesem Vortrag die Möglichkeiten zur Optimierung der Spritzbetonqualität durch den Einsatz unterschiedlicher Sulfatträger untersucht.

2. Ausgangsstoffe und Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsstoffe

Als Ausgangsmaterial dienen drei Klinker mit unterschiedlicher Zusammensetzung, Kalksteinmehl sowie Gips, Halbhydrat und Anhydrit als Sulfatträger.
Die Klinker und der Kalkstein liegen nach dem Mahlen wie in Tabelle 1 dargestellt vor.

Tabelle 1: Eigenschaften der Ausgangsstoffe

	Mahldauer [hh:mm:ss]	Spez. Oberfläche nach Blaine [cm^2/g]	Reindichte [g/cm^3]
Klinker 1	02:00:00	4025	3,1931
Klinker 2	02:45:00	4025	3,1816
Klinker 3	02:12:00	4000	3,1834
Kalkstein	01:10:00	6250	2,7397

Als Fließmittel kommt von HA-BE das PANTA RHIT T400 zum Einsatz und als Erstarrungsbeschleuniger dient der BE Gecedral F 100 A der Firma Giulini.
Als Sulfatträger kommen Calciumsulfatdihydrat (BK-REA-DH trocken), Calciumsulfathalbhydrat (G5 3/5 Stuckgips) und Calciumsulfatanhydrit (ZIM/TA Thermoanhydrit) zum Einsatz.

Als Versuchszemente wurden die drei Chargen des Klinkers mit unterschiedlichen Zusammensetzungen des Sulfatträgers gemischt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zementzusammensetzung aus Klinker und Sulfatträger

Abbinderregler							
$CaSO_4$ (AH)		100 %	0 %	0 %	50 %	50 %	50 %
$CaSO_4$*2H_2O (DH)		0 %	100 %	0 %	25 %	50 %	0 %
$CaSO_4$*0,5H_2O (HH)		0 %	0 %	100 %	25 %	0 %	50 %
	Klinker 1	X	X	X	X	X	X
	Klinker 2	X	X	X	X	X	X
	Klinker 3	X	X	X	X	X	X

Der Gesamt-SO_3-Gehalt beträgt bei allen Zusammensetzungen 3,0 M.-%.

2.2. Versuchsdurchführung

Als Prüfverfahren zur Einschätzung der Eigenschaften der Zemente dienen zum einen das Messen des Erstarrungsbeginns nach dem Züblinverfahren (angelehnt an das Verfahren nach DIN 1168) am Zementleim und das Messen der Druckfestigkeit am Normmörtel. Des Weiteren wurden Ultraschalluntersuchungen, REM-Aufnahmen, eine DCA-Thermoanalyse, XRD-Analyse und eine Analyse der Porenlösungen mittels ICP-OES durchgeführt. In diesem Beitrag werden jedoch nicht alle Untersuchungsergebnisse dargelegt.

Um eine generelle Einordnung der Zementzusammensetzungen zu erhalten, wird der Erstarrungsbeginn der Mischungen bestimmt. Angewendet wird das Tauchkonusverfahren nach Züblin, welches an die DIN 1168 angelehnt ist und von der LAFARGE Zement GmbH in leicht abgewandelter Form angewendet wird.
Als Rezeptur werden verwendet:

- 100g Zement
- 40g Kalksteinmehl (28,57 M.-%)
- 7 M.-% vom Zementgehalt Erstarrungsbeschleuniger
- 1 M.-% vom Zementgehalt Fließmittel
- w/z-Wert von 0,5

Wasser und Fließmittel werden dem Zement mit einem Spatel untergemischt und bei 1000 U/min für 90 Sekunden homogenisiert. Anschließend wird eine 30 minütige Ruhephase eingehalten. Diese Zeitspanne entspricht in der Praxis in etwa dem Zeitraum, in dem der Beton ohne Beschleuniger auf die Baustelle geliefert wird. Erst dort erfolgt die Zugabe des BE beim Spritzen. Nach diesen 30 Minuten wird der BE innerhalb 10 Sekunden bei 680 U/min eingespritzt und bei 1600 U/min weitere 10 Sekunden homogenisiert. Der Ablauf der Messung zum Erstarrungsbeginn verläuft analog den ersten Versuchen. Der Zementleim wird mit einem Spatel in den Vicatring eingefüllt und durch Aufstoßen verdichtet. Anschließend muss die Oberfläche durch Abziehen geglättet werden.

Die Druckfestigkeit wird in Anlehnung an die DIN EN 196-1 an Mörtelprismen von 40x40x160mm geprüft. Der Mischablauf ist wie folgt:

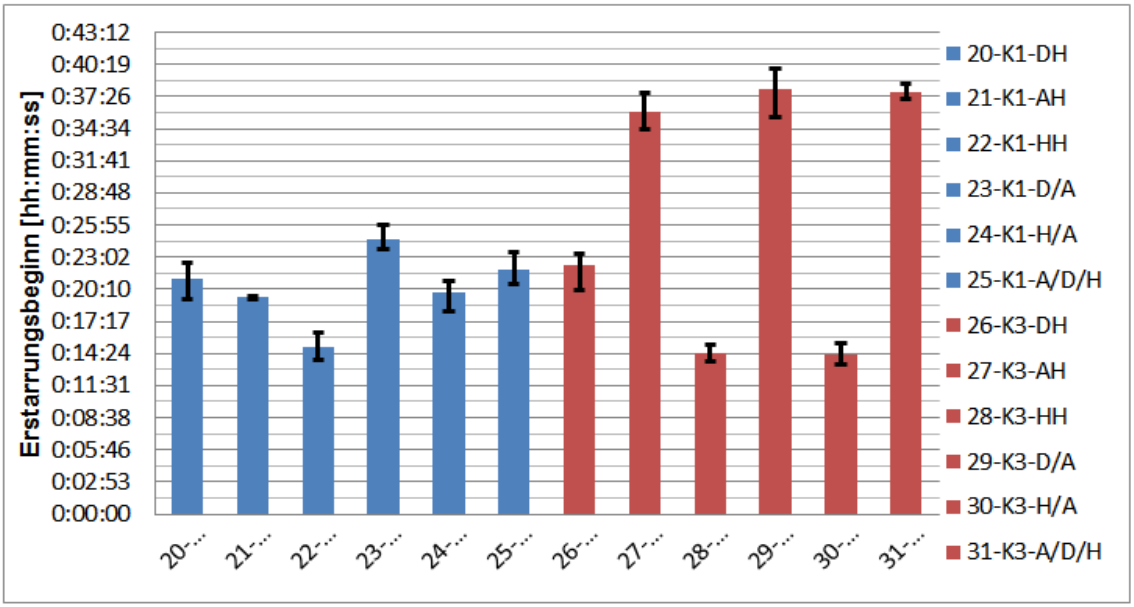
- 450±1g Zement und 225±1g Wasser (w/z-Wert = 0,5) und 1 M.-% des Zementgehalts an Fließmittemengel werden in Mischtopf eingewogen
- 15 Sekunden homogenisieren auf Stufe 1
- Automatische Zugabe von 1350±5g CEN-Normsand innerhalb 30 Sekunden auf Stufe 1
- 30 Sekunden homogenisieren auf Stufe 2
- 30 Minuten Ruhephase
- Zugabe von 7 M.-% des Zementgehalts an Beschleuniger innerhalb 15 Sekunden auf Stufe 1
- 15 Sekunden homogenisieren auf Stufe 2
- Einfüllen in Prismenform in zwei Lagen.

Die Mörtelprismen verbleiben bis zur Prüfung in den Formen und lagern bei 21°C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit.
Die Prüfung der Prismen erfolgt an einer Prüfmaschine TIRATest 28100 mit kraftgesteuerter Brucherkennung.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Proben 26-K3-DH, 28-K3-HH und 30-K3-H/A liegen in einem Bereich, der von den Proben mit Klinker 1 ebenfalls erreicht wird. Die Proben in denen Anhydrit als Sulfatträger zugegeben wird, weisen allerdings höhere Erstarrungszeiten auf. Das schnelle Erstarren der Proben mit Halbhydrat lässt sich auf die höhere Löslichkeit des Halbhydrates zurückführen. Dadurch steht für die Reaktion des BE zu Ettringit schneller Calcium zu Verfügung, während besonders die Proben mit schwerer löslichem Anhydrit eine langsamere Reaktion aufweisen.
Insgesamt weisen die Proben eine stark voneinander abweichende Erstarrungseigenschaft auf. Der Erstarrungsbeginn variiert zwischen ~14 Minuten bis hin zu ~38 Minuten.

Abbildung 1: Erstarrungsbeginn



Die Auswertung der Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen an den Mörtelprismen zeigt die Entwicklung der Festigkeit ab einer Hydratationsdauer von 60 Minuten nach BE-Zugabe und jeweils für die Zeitpunkte 3h, 6h und 28d.
Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Entwicklung der Druckfestigkeit der Proben teilweise sehr stark voneinander abweicht. Nach einer Stunde liegt die Druckfestigkeit bei allen geprüften Proben zwischen 0,2 – 0,4 N/mm^2, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen der Art des Sulfatträgers und der zu erwartenden Druckfestigkeit erkennbar ist. Sieben der zwölf Proben liegen bei einem Mittelwert von 0,3 N/mm^2. Erst nach drei Stunden lässt sich ein erster Trend erkennen, der sich auch nach sechs Stunden fortsetzt. Die Proben in denen unter anderem Halbhydrat als Sulfatträger verwendet wird, zeigen die langsamste Festigkeitsentwicklung von 0,3 auf 0,5 N/mm^2 innerhalb der ersten drei Stunden. Anders verhält es sich mit den Proben mit Anhydrit. Die Festigkeit steigt auf 0,7 N/mm^2 bei Probe 21-K1-AH und sogar auf 1,0 N/mm^2 bei Probe 27-K3-AH. Auch nach sechs Stunden liegt die Festigkeit dieser Proben deutlich über der der restlichen Proben. Die Proben 22-K1-HH und 28-K3-HH liegen mit 1,2 bzw. 0,8 N/mm^2 am niedrigsten.

Tabelle 3: Druckfestigkeiten

Proben-ID	Sulfatträger	Festigkeit 1h [N/mm^2]	Festigkeit 3h [N/mm^2]	Festigkeit 6h [N/mm^2]	Festigkeit 28d [N/mm^2]
20-K1-DH	DH	0,3	0,5	1,7	44,7
21-K1-AH	AH	0,4	0,7	2,1	43,0
22-K1-HH	HH	0,3	0,5	1,2	51,0
23-K1-D/A	DH + AH	0,3	0,5	1,6	44,3
24-K1-H/A	HH + AH	0,3	0,5	1,5	49,4
25-K1-A/D/H	AH+HH+DH	0,3	0,6	2,0	41,1
26-K3-DH	DH	0,3	0,6	1,3	41,4
27-K3-AH	AH	0,2	1,0	2,4	49,6
28-K3-HH	HH	0,3	0,5	0,8	52,2
29-K3-D/A	DH + AH	0,2	0,8	1,9	51,8
30-K3-H/A	HH + AH	0,4	0,8	1,4	52
31-K3-A/D/H	AH+HH+DH	0,4	0,8	1,4	51,8

Durch den Verbrauch des Sulfatträgers zur Ettringitbildung zusammen mit dem BE wird die C_3S-Umwandlung verzögert und abgedämpft. Löst sich der Sulfatträger nun langsamer in der Porenlösung, steht ausreichend Sulfat zur Aussteuerung der C_3A-Hydratation zur Verfügung, sodass die C_3S-Hydratation und damit die Festigkeitsentwicklung nicht so stark vermindert ablaufen.
Der Einfluss des Sulfatträgers auf die Normfestigkeit nach 28d korreliert jedoch nicht mit der Frühfestigkeitsentwicklung. Mit Halbhydrat als Sulfatträger erreichen die Proben eine höhere Festigkeit als mit Anhydrit. Diese liegt mit 51,0 N/mm^2 (Probe 22-K1-HH) und 52,2 N/mm^2 (Probe 28-K3-HH) am höchsten

4. Zusammenfassung

Ausgehend von allen vorgenommenen Untersuchungen an den verschiedenen Zementen lassen sich Rückschlüsse auf positive und negative Einflüsse der drei verschiedenen Sulfatträger ziehen.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Spritzzement durch Veränderung des Sulfatträgers zu optimieren.

Dazu wurden Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und der Entwicklung der Druckfestigkeit vorgenommen.

Um die ablaufenden Reaktionen beurteilen zu können, wurde die Gefügeentwicklung mittels Ultraschallmessverfahren, sowie die Hydratationskinetik mittels DCA-Analyse untersucht. Zusätzlich sollte die chemische Analyse der Porenlösung Aufschluss über die Lösung der Alkalien, des Aluminiums und des Sulfates geben.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass zum einen die Zusammensetzung des Klinkers, als auch die Art des Sulfatträgers einen großen Einfluss auf den Hydratationsverlauf des Spritzzementes haben. Durch eine undefinierte Zusammensetzung des Sulfatträgers aus DH, HH, und AH ist es nicht möglich die Entwicklung des Spritzzementes zu definieren. Zudem hat der Gehalt an C_3A_{ortho} ,einen großen Einfluss auf den Verlauf der Hydratation.

Die Versuche haben gezeigt, dass HH als Sulfatträger aufgrund der hohen Löslichkeit ein schnelles Erstarren zur Folge hat. Aufgrund des schnellen Verbrauches des Sulfates zur Ettringitbildung läuft die C_3A-Hydratation jedoch unkontrolliert ab und verzögert die Bildung der C-S-H-Phasen. Die Festigkeitsentwicklung innerhalb der ersten Stunden fällt damit gering aus. Der Gehalt an C_3A_{ortho} hat auf den Erstarrungsbeginn keinen messbaren Einfluss. Bei der Entwicklung der Druckfestigkeit zeigt sich erst nach einer Hydratationsdauer von 6 Stunden ein Unterschied zwischen den beiden Proben. Die Probe 22-K1-HH weist dann eine um 0,4 N/mm2 höhere Druckfestigkeit auf. Nach 28d ist diese jedoch fast gleich.

Mit Anhydrit als Sulfatträger ist der Erstarrungsbeginn etwas verzögert und unterscheidet sich deutlich zwischen den beiden Klinkern. Mit einem höheren Gehalt an C_3A_{ortho} ist der Erstarrungsbeginn ca. 15 Minuten später. Grund hierfür kann sein, dass durch die hohe Adsorption der Sulfationen an der Oberfläche des C_3A_{ortho} und der niedrigen Lösungsgeschwindigkeit des AH das System untersulfatisiert ist. In Folge dessen stehen nicht genügend Sulfat, Calcium und Aluminium zur schnellen Ettringitbildung bereit. Die langsame Lösung des Anhydrit bewirkt jedoch das die Hydratation des C_3A ausgesteuert abläuft und somit die C_3S-Hydratation nicht stört. Nach 6 Stunden wird von beiden Klinkern eine Druckfestigkeit von > 2 N/mm2 erreicht. Die 28d-Festigkeit fällt aber im Vergleich hinter die Proben mit HH als Sulfatträger zurück.

DH als Sulfatträger zeigt bei unterschiedlich hohem C_3A_{ortho}-Gehalt kaum Unterschiede sowohl beim Erstarrungsbeginn als auch der Druckfestigkeitsentwicklung. Der Erstarrungsbeginn liegt bei 20 Minuten und die Entwicklung der Druckfestigkeit ist moderat. Diese liegt zwischen denen der Proben mit AH und HH.

Als Ansatz um die Spritzzementqualität zu verbessern lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Wenn schnelle Erstarrungszeiten gefordert sind, eignet sich HH besser als Sulfatträger. Jedoch ist die Festigkeitsentwicklung gering
2. Bei einer hohen geforderten Druckfestigkeit in den ersten 3 - 6 Stunden sollte Anhydrit als Sulfatträger verwendet werden. Der Erstarrungsbeginn ist jedoch etwas verzögert.

Um differenziertere Aussagen treffen zu können, müssen weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Die Entwicklung der Festigkeit muss über einen Zeitraum von 12 – 24 Stunden untersucht werden. Der Abstand zwischen den Untersuchungen sollte nicht mehr als 60 Minuten betragen um den Verlauf besser darstellen zu können.
Die Änderung der Phasenzusammensetzung im Verlauf der Hydratation muss genauer Untersucht werden um Rückschlüsse auf die Reaktionen zwischen Beschleuniger und Zement zu ziehen.
Des Weiteren sollten Versuche mit anderen Erstarrungsbeschleunigern und unterschiedlichen Dosierung erfolgen, da in der vorliegenden Arbeit nur ein Beschleuniger mit einer Dosierung von 7 M.-% verwendet wurde.

Literatur/ References

[1] *Andre Hahn, Jürgen Huber, Peter Koppe, Frank-Peter Kugler, Alexander Paatsch, Ralf Rösler, Hagen Uhlig:* Betonhandbuch. Technische Daten/Begriffe/ Erläuterungen. Karsdorf: LAFARGE ZEMENT GMBH 2012

[2] *Xu, Q.:* Chemische Wirkung von Erstarrungsbeschleunigern auf die frühe Hydratation des Portlandzements. Göttingen, Weimar: Cuvillier 2005

[3] Gründel, Hendrik: Einfluss der Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Sulfatträger auf das Erstarrungsverhalten von Spritzbeton. (Masterthesis) Weimar 2014

Ansprechpartner:

M.Sc. Hendrik Gründel hendrik.gruendel@lafarge.com
Lafarge Zement GmbH
Straße der Einheit 25
06638 Karsdorf

Baquerizo, L., Matschei, T., Scrivener, K.

Impact of water activity on the stability of systems containing ettringite

1. Indroduction

Ettringite is a common phase occurring during the hydration of Portland cements. It is also the main hydration product in calcium sulfoaluminate cements and calcium aluminate cement – gypsum blends. Understanding the stability of ettringite during hydration and under drying conditions is of great importance to assess the performance of systems containing large amounts of this phase.

The thermal stability of ettringite has also been extensively studied in the past [1]-[6]. Ettringite contains 32 H_2O molecules: 30 fixed in the columns and 2 H_2O of zeolitic water loosely bound in the channels. Removal of the two interchannel H_2O molecules do not change significantly the structure [5],[7], but when $n < 30$ a series of structural changes are observed.

This paper presents a new study on the stability of ettringite as function of temperature and water vapor pressure. Thermodynamic properties associated to the decomposition of ettringite into metaettringite and to the reformation of metaettringite into ettringite are presented and a model to predict its stability as function of temperature proposed. A previously derived thermodynamic database (including different hydration states of AFm, AFt, etc. [8]-[9]) allowed us to assess the impact of water activity on the hydrate constitution of cement paste.

Subsequently we derived novel equilibrium phase diagrams relevant to the system CaO-Al_2O_3-SO_4-H_2O at water saturated and unsaturated conditions. The diagrams derived could be used, for instance, to design and optimize systems where self-desiccation is important.

2. Experimental program

2.1. Preparation of ettringite

Ettringite was prepared from a suspension of a 1:3 molar mixture of C_3A and $CaSO_4$ with a water to solid (w/s) of 20 (double distilled CO_2 free water was used). The mixture was stirred with a magnetic stirrer for 3 days and then periodically agitated during 2 weeks.
The solids were vacuum-filtered under N_2 atmosphere and dried at different RHs and temperatures (from 1 to 30 months) inside hermetically sealed glass bottles containing salt solutions at the bottom.

2.2. Experimental Process

The stability of ettringite and its thermodynamic properties were studied using the methodology reported by Baquerizo [8]-[9]. The reported multi-method approach

includes X-ray diffraction (including a humidity chamber), thermogravimetric analysis, sorption balance measurements and different calorimetry techniques.

3. Results

A summary of results obtained by sorption balance and sorption calorimetry is shown in Fig. 1. As observed, during desorption, from 100% to approximately 5% RH at 25 °C there is no major change on water content nor lattice parameters (the latter confirmed by XRD). The sample starts to dehydrate rapidly below 3% RH to reach a minimum water content n ~ 9 H_2O at approximately 0% RH. During rehydration the sample absorbs small amounts of water up to approximately 65% RH, remaining XRD-amorphous. Above 65% RH ettringite absorbs large amounts of water to reach first 30 H_2O and finally 32 H_2O, with related increase in crystallinity. For a complete description of the stability of ettringite and the derived thermodynamic properties please refer to [8]-[9].

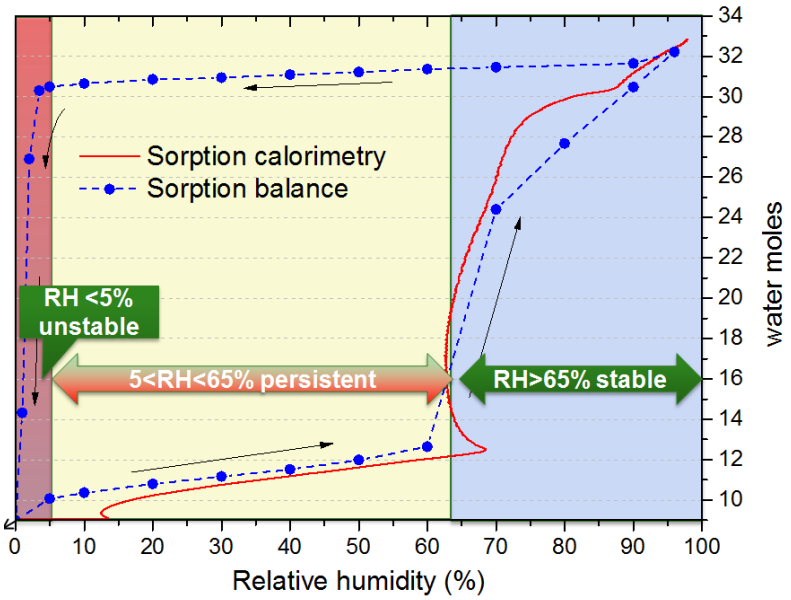


Fig.1: Sorption balance, sorption calorimetry results on synthetic ettringite. The sample used with the two techniques was not the same

4. Thermodynamic modelling

The thermodynamic properties reported in [9] were used to model the drying and rewetting behavior of ettringite. The hysteresis behaviour was assessed using the empirically determined thermodynamic properties previously reported. Modelling was done using GEM-Selektor, a software package including a GEM (Gibbs free energy minimisation) solver [10]-[11], a built-in thermodynamic database [12] complemented with a cement database (cemdata14) [13]-[15] and a graphical user interface.

Fig. 2 shows the modelled stability of ettringite as function of temperature and RH. Three different regions can be observed:

- The zone of decomposition: this zone has to be reached in order to decompose ettringite into metaettringite.

- The hysteresis loop: within this zone: crystalline ettringite will not undergo decomposition unless the zone of decomposition is reached and amorphous metaettringite will not reform unless the zone of reformation is reached.
- The zone of reformation: this region has to be reached in order to be reformed metaettringite back to crystalline ettringite.

A theoretical zero hysteresis curve (dash-dot line) was calculated assuming that no hysteresis is observed between decomposition and reformation [8]-[9]. We consider this curve as the lower limit of the "recommended area of performance" of ettringite, provided that experimentally no decomposition is observed unless the zone of decomposition is reached. This area of performance (within the dashed line box) is considerably larger than the one proposed by Zhou and Glasser [4]. Weather conditions (average maximum temperature and average lowest RH observed in the hottest month) in different locations are represented by points in Fig. 2. As observed, most of the populated places are within the recommended area of performance, and only the extreme locations lie outside.

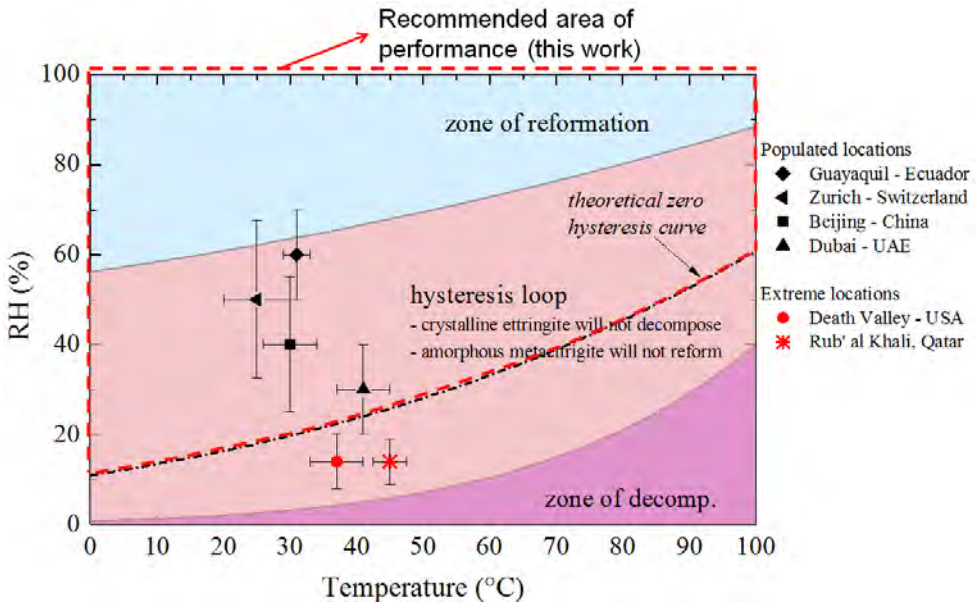


Fig.2: Stability of ettringite as function of temperature and RH, showing the theoretical zero hysteresis curve and the recommended area of performance

2.1. Hydration of CA in the presence of $CaSO_4$

The predicted phase relations of CA in the presence of $CaSO_4$ and H_2O in equilibrium conditions are presented in Fig. 3. This system is representative of calcium aluminate cement – calcium sulfate blended systems. The addition of calcium sulphate leads to the formation of ettringite which increases the amounts of chemical bound water significantly. At water saturated conditions (3 upper regions of the diagram) the predictions agree very well with experimental observations. As experimentally a conversion of ettringite into monosulfoaluminate during drying was not observed we think that the phase relations in the regions CA+CŜ+AH_3+Ms12 and CŜ+Ett+AH_3+Ms12 are most likely not observed and ettringite, anhydrite, AH_3 will coexist with CA.

Nevertheless this diagram clearly shows:
- The water needed for complete hydration, which varies with composition.
- The terminal RH due to self-desiccation, which varies with composition. Although the predicted RHs correspond to equilibrium, lower values might be connected to drying speed.

The predicted RHs can also be an indication of critical storage conditions for cement.

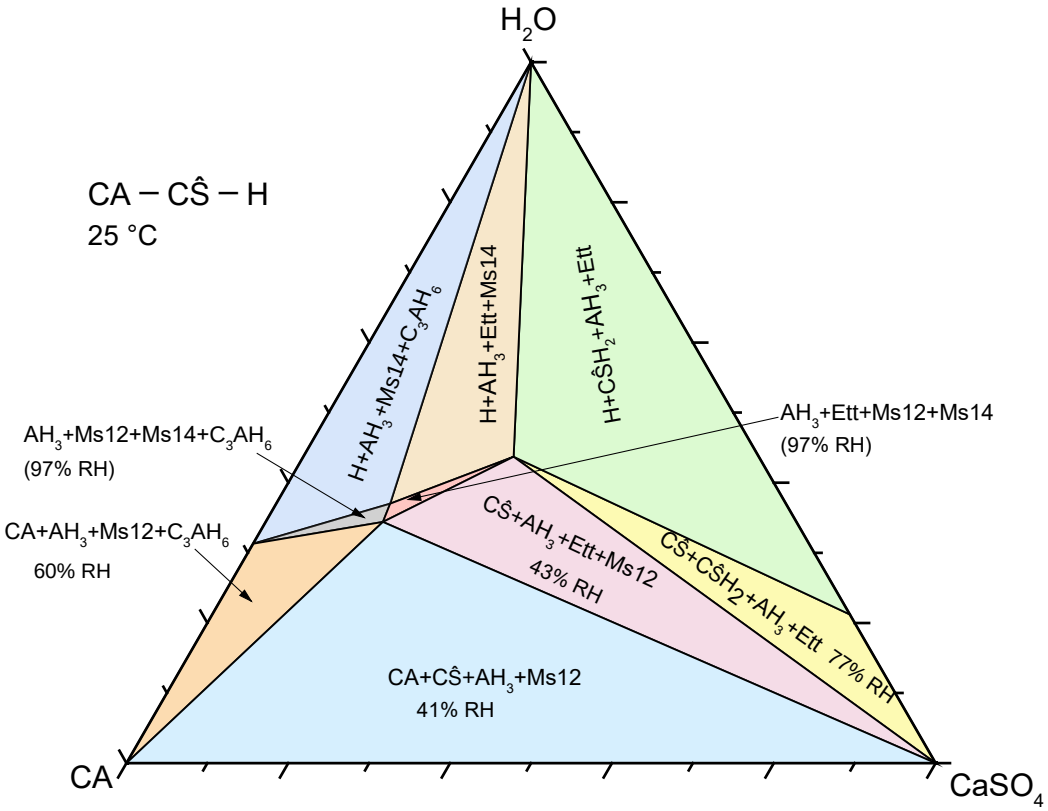


Fig.3: Calculated ternary phase diagram CA-$CaCO_3$-H_2O at 25 °C and 1 bar. Axes units in wt.%.

4. Conclusions

Crystalline ettringite, with a water content *n* which varies from 30 to 32 H_2O, was persistent until relatively low RHs, which depends on the temperature. In order to reform ettringite from metaettringite, relatively high RHs must be reached (see Fig. 2), which means that decomposition and reformation takes place reversibly but with a marked hysteresis.

In this work it was considered that the minimum limit of stability of ettringite is the theoretical zero hysteresis curve, therefore the area of performance was extended down to this line. This means that ettringite-based systems would show rather high volume stability in most of the populated locations in the world.

The predicted ternary diagrams can be used to design cementitious systems according to the required final phase assemblage. The simulated water-unsaturated regions (i.e.

RH < 100%) can give us an idea of the final RH of the system due to self-desiccation and even and idea on how to estimate optimal storage conditions for powder unhydrated cement depending on its composition.

5. Acknowledgement

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7 / 2007-2013) under grant agreement 264448.
We would like to thank Holcim Group Support Ltd. for actively promoting cement research, especially the Innovation Function and the Analytical Lab of the Materials Technology Department.

References

[1]. Hall C., Barnes P., Billimore A.D., Jupe A.C., Turrillas X., 1996. *Thermal decomposition of ettringite $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92(12), 2125-2129.
[2]. Skoblinskaya N.N., Krasilnikov K.G., 1975. *Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1*, Cem. Concr. Res. 5, 381-394.
[3]. Skoblinskaya N.N., Krasilnikov K.G., Nikitina L.V., Varlamov V.P., 1975. *Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2*, Cem. Concr. Res. 5, 419-432.
[4]. Zhou Q., Glasser F.P., 2001. *Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C*, Cem. Concr. Res. 31, 1333-1339.
[5]. Zhou Q., Lachowski E.E., Glasser F.P., 2004. *Metaettringite, a decomposition product of ettringite*, Cem. Concr. Res. 34, 703-710.
[6]. Hartman M.R., Brady S.K., Berliner R., Conradi M.S., 2006. *The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition*, J. Solid State Chem. 179, 1259-1272.
[7]. Reanudin G., Filinchuk Y., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffer F., 2010. *A comparative structural study of wet and dried ettringite*, Cem. Concr. Res. 40, 370-375.
[8]. Baquerizo L.G., Matschei T., Scrivener K.L., 2015a. *Impact of water activity on the stability of ettringite*, submitted to Cement and Concrete Research.
[9]. Baquerizo, L.G., *Impact of water activity on the mineralogy of hydrated cement*, PhD thesis, EPFL, 2015.
[10]. Kulik D.A, Wagner T., Dmytrieva S.V, Kosakowski G., Hingerl F.F., Chudnenko K.V., Berner U., 2013. *GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes*, Comput. Geosci. 17, 1-24.
[11]. Wagner T., Kulik D.A., Hingerl F.F., Dmytrieva S.V., 2012. *GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models*, Canadian Mineralogist 50, 1173-1195.
[12]. Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., Thönen T., 2002. *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*.Universal Publishers, Parkland, Florida, USA.
[13]. Matschei T., Lothenbach B., Glasser F., 2007. *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$*, Cem. Concr. Res. 37, 1379-1410.
[14]. Lothenbach B., Matschei T., Möschner G., Glasser F., 2008. *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 38. 1-18.
[15]. Lothenbach B., Pelletier-Chaignat L., Winnefeld F., 2012. *Stability in the system $CaO–Al_2O_3–H_2O$*, Cem. Concr. Res. 42, 1621 – 1634.

Autors:

Dr. Luis Baquerizo
Innovation, Product Technology
Holcim Group Support
5133 Holderbank, Switzerland

Dr. Thomas Matschei
Innovation, Product Technology
Holcim Group Support
5133 Holderbank, Switzerland

Prof. Karen Scrivener
EPFL-LMC
Holcim Group Support
1015 Lausanne, Switzerland

M. Schmid, C. Pichler, A. Saxer, A. Reinisch und R. Lackner

Vergleich verschiedener Reifegradkonzepte zur Prognose der Festigkeitsentwicklung von Betonbauteilen

1. Einleitung

Reifegradkonzepte bilden die Grundlage für eine verbesserte Beschreibung der Festigkeitsentwicklung im Bauteil und können bei einer realitätsnahen Prognose eine erhebliche Zeit- und Kostenersparnis im Zuge des Baufortschritts bedeuten [8, 11]. Die am häufigsten verwendeten Reifegradkonzepte sind jene nach *Nurse-Saul*, *Arrhenius* und *De Vree*. Darüber hinaus werden, insbesonders seit den 1990iger Jahren Konzepte, die auf der thermochemischen Beschreibung des Hydratationsprozesses - unter Berücksichtigung einer sogenannten chemischen Affinität – beruhen, verwendet. Im Rahmen dieses Beitrags werden diese drei Konzepte sowie die thermochemische Beschreibung gegenübergestellt und in weiterer Folge ihre Qualität hinsichtlich der Festigkeitsprognose untersucht.

2. Reifegradmodelle

Seit den 1950er Jahren - beginnend mit dem Reifegradkonzept nach Saul [10] - gibt es theoretische Modelle zur Beschreibung der Festigkeitsentwicklung im Bauteil. Hierbei trägt die Verwendung eines Reifegrads der beobachtbaren Temperaturabhängigkeit der Hydratation Rechnung. Das in [10] vorgestellte Reifegradkonzept wurde in [1] weiterentwickelt und in [15] hinsichtlich seiner Anwendung auf Kompositzemente erweitert. Das Ziel eines Reifegradkonzepte ist es, eine möglichst genaue Aussage über die zu erwartende Festigkeitsentwicklung von Beton zu treffen [3]. Basierend auf der „Reife“ des Betons sollten zwei Betonproben mit gleicher Reife aber durchaus unterschiedlicher Temperaturgeschichte dieselbe Festigkeit aufweisen. Die bei geringerer Temperatur gelagerte Probe benötigt hierbei länger als die bei höherer Temperatur gelagerte, um einen bestimmten Reifegrad zu erreichen. In den 1990-iger Jahren wurde zudem das Konzept der gewichteten Reife [15] entwickelt, um die Bindemittelart einfließen zu lassen.

Reifekonzept nach Nurse–Saul [1]

Eine der ältesten und am häufigsten eingesetzten Reifegradkonzepte ist die Reifegradermittlung nach *Nurse–Saul*. Hierbei wird die Zeit mit der Temperatur, bzw. mit dem Temperaturunterschied zu einer definierten Referenztemperatur, skaliert. Unter Berücksichtigung diskreter Zeitinkremente Δt_i ergibt sich die Reife zum Zeitpunkt t_n wie folgt:

$$R(t_n) = \sum_{i=1}^{n} (T_i - T_0)\Delta t_i \quad [1]$$

wobei T_i [°C] der mittleren Betontemperatur im Zeitintervall Δt_i und T_0 [°C] der zuvor erwähnten Referenztemperatur entsprechen. Wenn T_i gleich der Referenztemperatur (z.B. -10 °C) ist, dann kommt laut dem Modell nach *Nurse-Saul* der Erhärtungsprozess zum Erliegen.

Reifekonzept nach Arrhenius [1]

Bei der Reifebestimmung nach *Arrhenius* wird ausgehend von der Reife nach *Nurse-Saul* die lineare Skalierung der Zeit mit der Temperatur durch den, für das Arrheniusgesetz typischen Exponentialausdruck ersetzt. Sohin ergibt sich die Reife zum Zeitpunkt t_n zu:

$$R(t_n) = \sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{E_A}{R}(\frac{1}{T_i}-\frac{1}{T_0})}\Delta t_i \quad [1]$$

wo E_A [J/mol] der Aktivierungsenergie und R [J/(mol.K)] der universellen Gaskonstante, mit R = 8.3144 J/(mol K), entsprechen. Die Aktivierungsenergie muss für den jeweiligen Zement ermittelt werden, wobei hierfür die sogenannten Aktivierungstemperatur E_A/R [K] angegeben wird.

Reifekonzept nach De Vree [6]

Im Gegensatz zur Methode nach *Nurse-Saul* und *Arrhenius*, bei der die Größe der Zeitintervalle beliebig wählbar war, ist Δt_i bei dem Reifekonzept nach *De Vree* standardmäßig mit 1 h festgelegt. Der je Stunde sich ergebende Zuwachs des Reifegrads berechnet sich nach:

$$\Delta R_i = \frac{10(C^{0.1T_i-1.245})-C^{(-2.245)}}{\ln(C)} \quad [6]$$

wobei T_i [°C] wiederum der mittleren Betontemperatur in der *i*-ten betrachteten Stunde entspricht. Während bei der Methode nach Arrhenius die Aktivierungsenergie einen zementabhängigen Parameter darstellt, muss bei der Methode nach De Vree der in obiger Gleichung aufscheinende *C*-Wert, mit $C > 1$, an den jeweils verwendeten Zement angepasst werden. In der Regel liegt der *C*-Wert im Bereich von 1,05 bis 1,95. Tabelle 1 beinhaltet typische in der Literatur angegeben *C*-Werte in Abhängigkeit vom Gehalt an Portlandzementklinker.

Tabelle 1: *C*-Wert und Aktivierungstemperatur für verschiedene Gehalte an Portlandzementklinker nach [9]

Gehalt an Portlandzementklinker	***C*-Wert**	**Aktivierungstemperatur (E_A/R)**
[Massen-%]		**[K]**
>65	1.3	3630
50…64	1.4	4150
35…49	1.5	4665
20…34	1.6	5175

Thermochemische Beschreibung

Im Rahmen der thermochemischen Beschreibung wird die Reife des Betons mit der Masse der, im Zuge der Hydratation gebildeten Produkte korreliert. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Reifegradmethoden erlaubt dieser Ansatz die Einführung eines dimensionslosen, skalierten Hydratationsgrads ξ [13, 14], wobei die aktuelle Masse an Hydratationsprodukten auf jene bei vollständiger Hydratation bezogen wird. Dabei hat der Hydratationsgrad den Startwert 0 und erreicht den Wert 1, wenn das Bindemittel vollständig durch die Reaktion mit Wasser verbraucht wurde. Für die Beschreibung des Reaktionsfortschritts wird eine Ratengleichung, die den Arrhenius Arrhenius-Term beinhaltet, verwendet [5, 6]:

$$\dot{\xi} = A(\xi) \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) \qquad [4]$$

wobei $A(\xi)$ [1/s] die chemische Affinität des verwendeten Bindemittels bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine Materialfunktion, welche die komplexe Hydratationsreaktion von Portlandzement-basierenden Materialsystemen beschreibt [2, 12] und hängt von der Bindemittelzusammensetzung, Mahlfeinheit und Wasser/Bindemittel Verhältnis w/b ab. Eine höhere Temperatur T [K] führt zu einer Zunahme des Arrhenius-Terms $\exp[-E_a/(RT)]$ und in weiterer Folge zu einer höheren Reaktionsrate. R = 8,314 J/(mol K) bezeichnet die Gaskonstante und E_a [J/mol] die Aktivierungsenergie.

3. Versuchsdurchführung

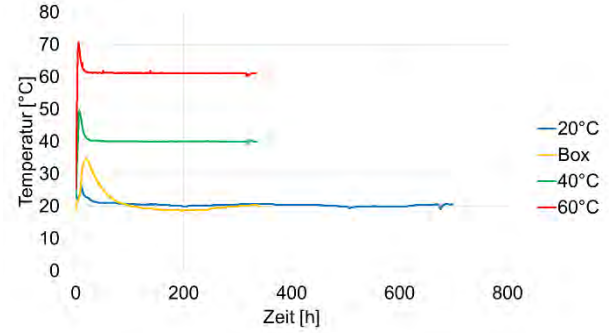
3.1. Ausgangsmaterial

Im Versuchsprogramm wurde die Festigkeitsentwicklung im Temperaturbereich von 20 °C bis zu 60°C untersucht. Die verwendeten Zemente waren CEM I 42,5 R, CEM II A-M 42,5 R und CEMIII/B 32,5 N und deckten damit ein breites Spektrum, von sehr rasch bis sehr langsam erhärtenden Beton, ab. Die verwendete Betonmischung war durch den Zementgehalt = 320 kg/m³, W/B = 0.55, Konsistenz = F4 sowie die Verwendung eines Fließmittels und eines Größtkorns des Zuschlags von 16 mm charakterisiert.

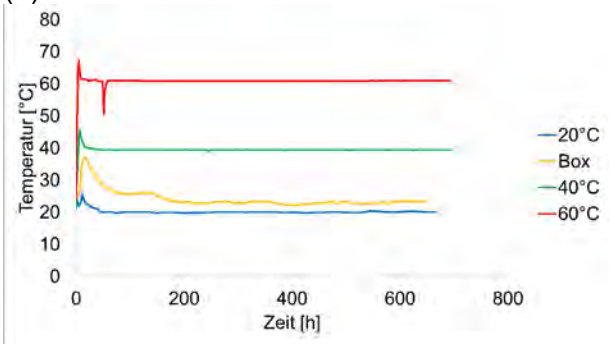
3.2. Ergebnisse

Um nun die unterschiedlichen Reifekonzepte miteinander vergleichen zu können, sind Betonwürfel mit einer Abmessung von 150 mm nach der in Punkt 3.1. genannten Mischung erstellt worden. Diese Probekörper wurden einerseits in der Schalung in einem temperierten Wasserbecken (isotherm bei 20, 40 bzw. 60 °C) und andererseits in sogenannten Reifeboxen (teiladiabatisch), welche eine Außendämmung von 75 mm aufweisen, gelagert. Die Temperaturentwicklung im Zentrum der Würfel wurde alle 10 min aufgezeichnet und an zuvor definierten Zeitpunkten (z.B. 6, 24, 48 Stunden) die Würfeldruckfestigkeit bestimmt.

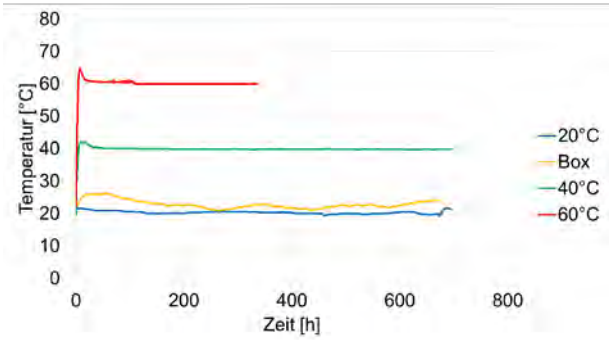
Die erhaltenen Temperaturverläufe für die Proben, die bei 20, 40 und 60 °C bzw. in den Reifeboxen gelagert wurden sowie die Würfeldruckfestigkeiten sind Abbildung 1 bzw. in den Tabellen 2 bis 4 dargestellt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 1: Temperaturverlauf in den Probekörpern: (a) CEM I 42,5R, (b) CEM II A-M 42,5R und (c) CEM III/B 32,5N

Tabelle 2: Festigkeitswerte für CEM I 42,5R

20°C		40°C		60°C		Reifebox	
[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]
8	1.89	4.34	1.48	3	3.97	7	1.02
10	4.75	5.5	5.62	3.5	6.45	9.5	5.07
12	8.99	6.5	8.09	4	9.79	10.5	8.47
21	18.27	8	12.07	4.5	13.20	22	27.78
25	22.12	9.5	16.04	5	15.04	26	29.99
29	28.18	12	19.50	6	18.17	47	34.74
33	29.08	24	28.20	7.5	22.28	72	37.72
78	39.56	32	28.84	24	27.84	99	40.38
168	44.03	52	30.62	48	30.56	173	42.13
337.5	47.81	74.5	32.45	72	29.91	336.5	45.00
504	49.56	166	37.11	168	32.09		
675.5	54.62	317	39.25	333	31.22		

Tabelle 3: Festigkeitswerte für CEM II A-M 42,5R

20°C		40°C		60°C		Reifebox	
[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]
8	0.85	4.5	1.52	3	3.14	7.5	3.91
11	4.44	5.5	3.67	4	5.36	9	6.62
14	7.78	6.5	6.87	5	9.72	11	11.45
21.5	14.32	8	10.58	6	12.59	13	14.90
26	18.51	23.25	22.52	7	14.25	15	16.79
41	24.46	30.75	25.81	9.5	17.41	18	20.33
47.5	26.01	50.25	27.74	22	21.62	28	24.64
69	28.26	72	30.13	48	25.52	54	27.73
121	33.59	168	33.58	121	27.73	188.5	31.27
167.5	34.32	335	37.14	168	28.47	334.5	35.20
339.5	38.74	504	38.26	335	29.85	504	37.16
504	41.24	696	40.63	504.5	31.08	645.5	38.59
665.5	41.33			669	30.04		

Tabelle 4: Festigkeitswerte für CEM III/B 32,5N

20°C		40°C		60°C		Reifebox	
[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]	[h]	[N/mm²]
12	0.47	9	0.80	4.5	1.38	16	1.24
22	1.55	22.5	9.00	5.5	2.94	27	2.58
28.5	2.15	27	11.87	6.5	5.05	48	4.23
52.5	3.92	46.25	18.75	8	7.74	91.5	13.10
78	7.80	120	22.94	11.5	12.17	119.5	16.71
102	12.09	171	25.40	21	16.65	160.5	20.46
125.5	15.67	216	25.41	25.5	17.92	239.5	23.76
149.5	18.20	336.5	26.98	35	18.32	317.5	26.96
173.5	19.28	554	27.87	56	19.89	504	27.98
313	27.08	696.5	29.77	99.5	21.57	674	30.26
504	32.70			167.5	22.52		
679	31.90			336	24.20		

Für die Bestimmung der chemischen Affinität im Rahmen der thermochemischen Beschreibung wurden zudem isotherme Kalorimeterversuche bei einer Versuchstemperatur von 23 °C durchgeführt. Auf Basis des erhaltenen Wärmeflusses, der mit der zeitlichen Entwicklung des Hydratationsgrades korreliert, kann unter Verwendung von Gleichung (4) die chemischen Affinität des untersuchten Zements, wie in Abbildung 2 für CEM I 42,5 R dargestellt, ermittelt werden [7].

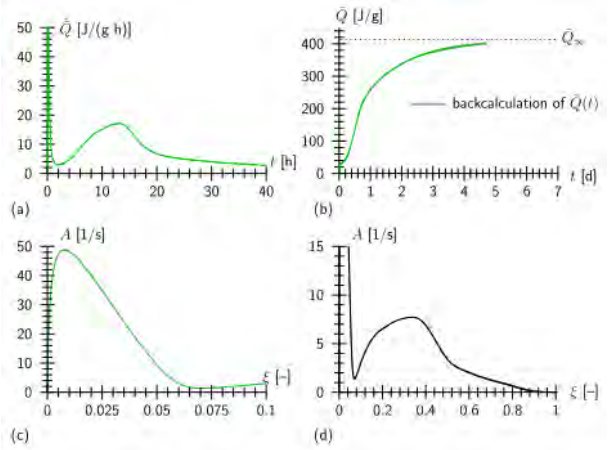
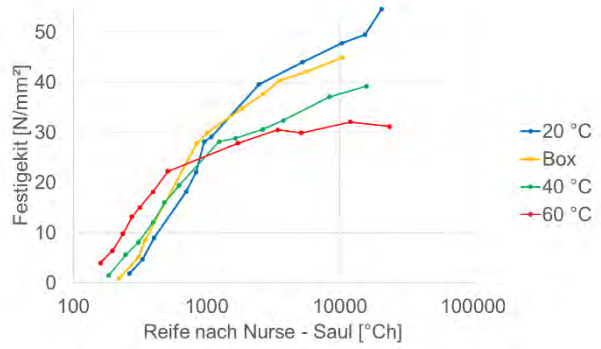
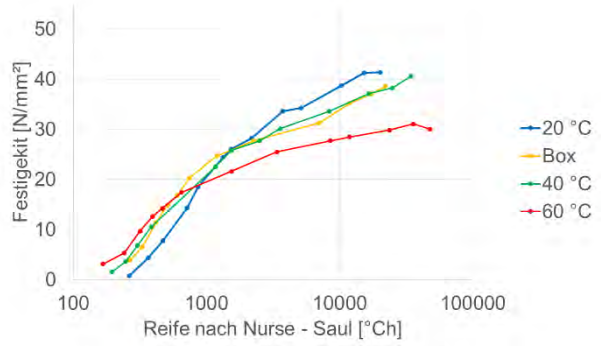


Abbildung 2: (a) Wärmeflussrate und (b) Wärmefluss aus Kalorimeterversuch (asymptotischer Wert des Wärmeflusses $\bar{Q}$, $\bar{Q}_\infty = 413{,}6\ \mathrm{J/g}$ rückgerechnet aus der Wärmeflussgeschichte), (c) und (d) chemische Affinität für CEM I 42,5 R [7]

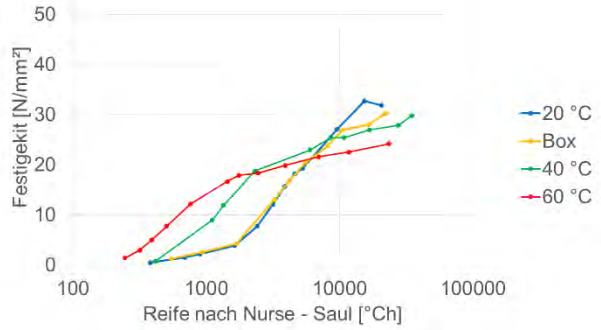
Anhand der gewonnenen experimentellen Ergebnisse kann der Reifegrad für jene Proben, die einer Druckfestigkeitsprüfung unterzogen wurden, bestimmt werden. Hierfür wurde für die Berechnung des Reifegrads nach *Nurse-Saul* und *Arrhenius* Zeitintervalle von 10 min verwendet. Durch Kombination der zeitlichen Entwicklung des Reifegrads mit den Werten aus den Druckversuchen ergeben sich in Abbildungen 3 und 4 dargestellten Zusammenhänge zwischen Reifegrad und Druckfestigkeit.



(a)



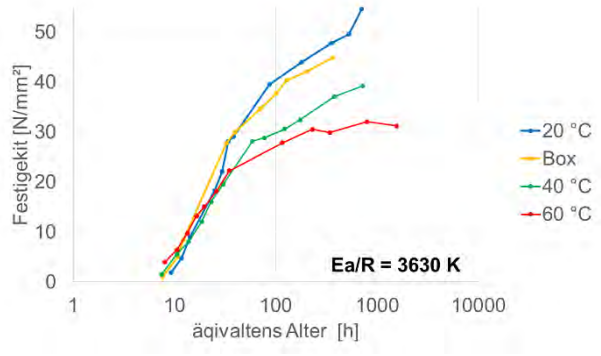
(b)



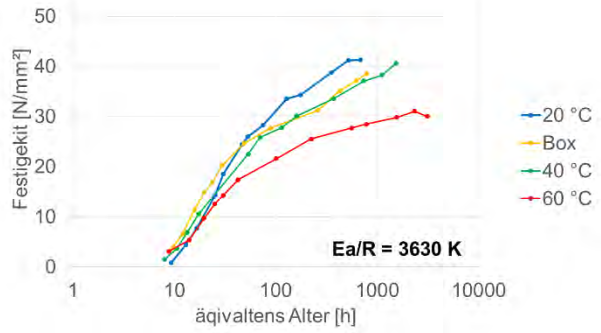
(c)

Abbildung 3: Festigkeitsentwicklung als Funktion des Reifegrads nach der Reifegradmethode nach *Nurse-Saul*: (a) CEM I 42,5R, (b) CEM II A-M 42,5R und (c) CEM III/B 32,5N

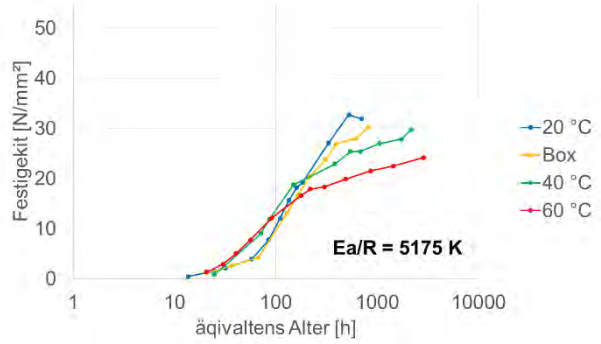
Hierfür wurden bei der Bestimmung des Reifegrads nach *Arrhenius* Aktivierungstemperaturen (E_A/R) aus der Literatur (siehe Tabelle 5), nämlich für CEM I 42,5R E_A/R = 3630 K, CEM II A-M 42,5R E_A/R = 3630 K und CEM III/B 32,5N E_A/R = 5175 K, zu Grunde gelegt.



(a)



(b)



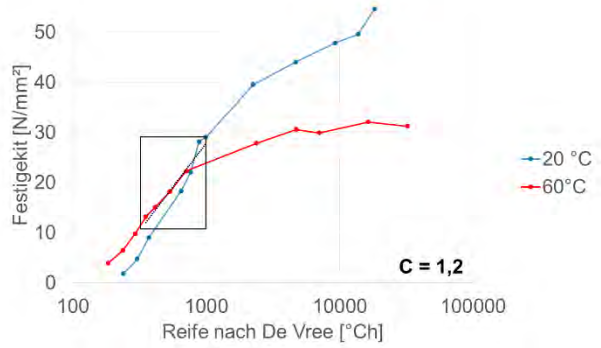
(c)

Abbildung 4: Festigkeitsentwicklung als Funktion des Reifegrads nach der Reifegradmethode nach *Arrhenius*: (a) CEM I 42,5R, (b) CEM II A-M 42,5R und (c) CEM III/B 32,5N

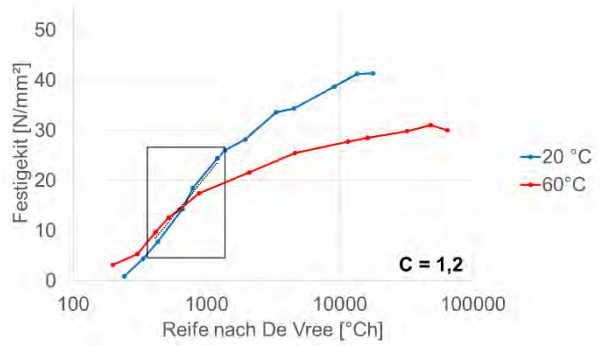
Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse mittels der Methode nach *De Vree* wurde zunächst der *C*-Wert für die untersuchten Zemente ermittelt. Hierbei wurde in einer iterativen Vorgehensweise der *C*-Wert solange variiert, bis sich in einem Festigkeitsbereich von etwa 5 bis 25 (30) N/mm² bei den Versuchswerten auf Basis der 20 °C und 60 °C Versuchsserien die beste Übereinstimmung im Reifegrad-Festigkeits Diagramm ergibt (siehe Abbildung 5). Die so erhaltenen *C*-Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst und stimmen mit den Literaturwerten (siehe Tabelle 1) gut überein.

Tabelle 5: Ermittelte *C*-Werte

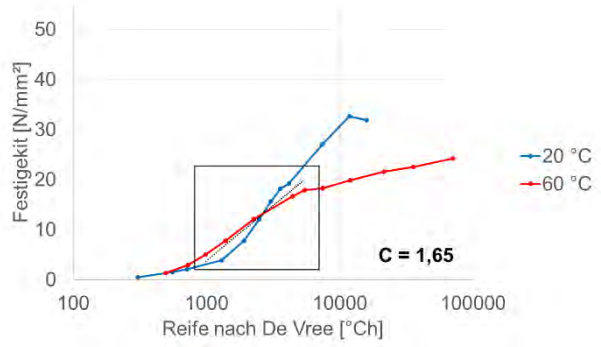
Zement	***C*-Wert**
CEM I 42,5 R	1,2
CEM II A-M (S-L) 42,5 R	1,2
CEMIII/B 32,5 N	1,65



(a)



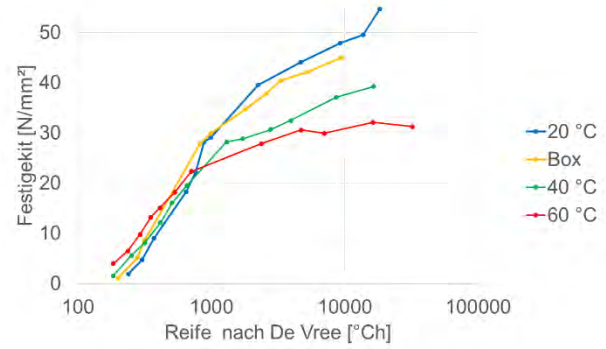
(b)



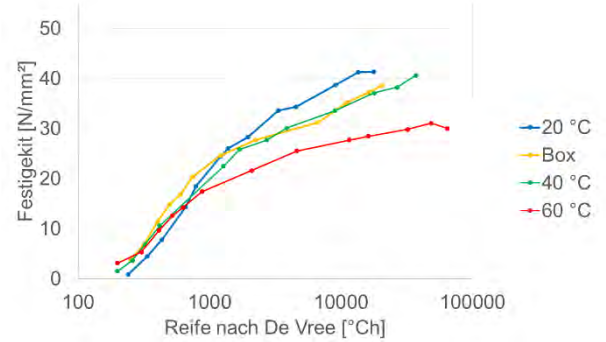
(c)

Abbildung 5: Bestimmung der C–Werte nach der Methode nach De Vree anhand der Versuchsserie bei 20 °C und 60 °C: (a) CEM I 42,5R, (b) CEM II A-M 42,5R und (c) CEM III/B 32,5N

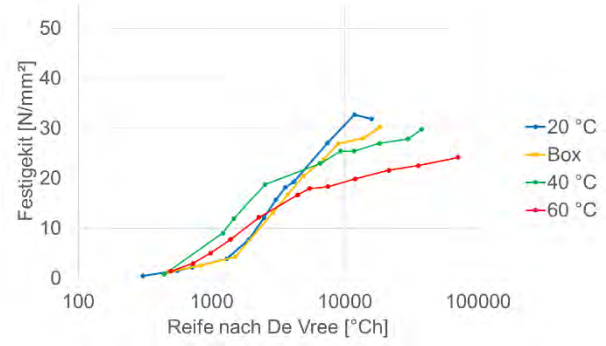
Auf Basis der ermittelten *C*-Werte wurde die Festigkeit als Funktion des Reifegrads für die teiladiabatischen (Wärmebox) und isothermen (20, 40 und 60 °C Wasserbecken) in Abbildung 6 dargestellt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 6: Festigkeitsentwicklung als Funktion des Reifegrads nach der Reifegradmethode nach *De Vree:* (a) CEM I 42,5R, (b) CEM II A-M 42,5R und (c) CEM III/B 32,5N

Schlussendlich wurde durch Anwendung der thermochemischen Methode und der bekannten Temperaturgeschichte die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades durch Integration des Kinetikgesetzes (Gleichung (4)) bestimmt (siehe Abbildung 7).

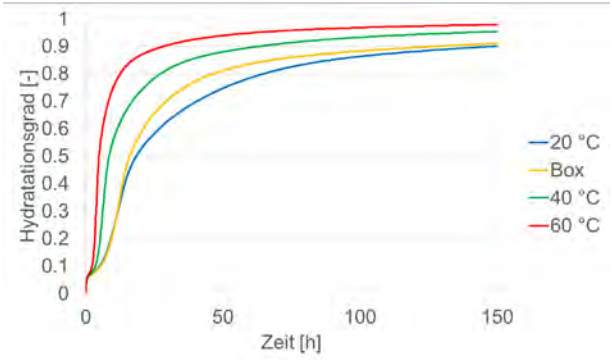
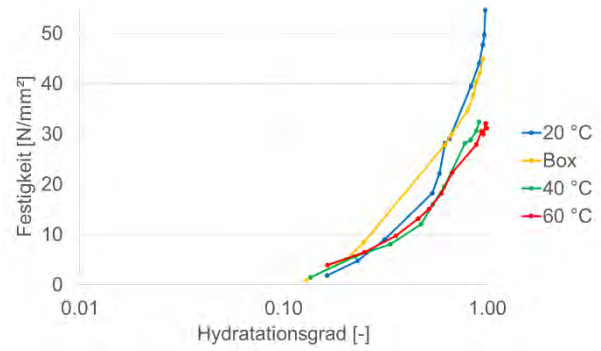
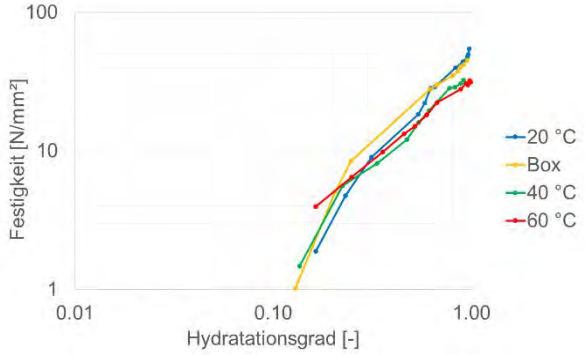


Abbildung 7: Berechnete zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades in den Betonproben auf Basis der thermochemischen Beschreibung für CEM I 42,5R

Durch Verknüpfung der zeitlichen Entwicklung des Hydratationsgrades mit den erhaltenen Festigkeiten ergibt sich die Festigkeitsentwicklung der einzelnen Versuchsserien als Funktion von Hydratationsgrades, siehe Abbildung 8.



(a)



(b)

Abbildung 8: Festigkeitsentwicklung als Funktion des Hydratationsgrads ξ im Rahmen der thermochemischen Beschreibung für CEM I 42,5R (a) einfachlogarithmische und (b) doppellogarithmische Darstellung

4. Schlussbemerkungen

In diesem Beitrag wurden experimentelle Daten (Festigkeitsgeschichte vs. Temperaturgeschichte von Beton) mit unterschiedlichen Konzepten (*Arrhenius, Nurse-Saul, De Vree*, thermo-chemische Methode zur Bestimmung des Hydratationsgrades) ausgewertet und verglichen.

Untersucht wurden Betonrezepturen mit unterschiedlichen Bindemitteln (CEMI 42,5R; CEM II A-M (S-L) 42,5R und CEM III/B 32,5N). Die Einprägung einer Temperaturgeschichte erfolgte über die Lagerung der Probekörper im thermostatischen Wasserbad (quasi-isotherme Temperaturgeschichte der Probenkörper; 20, 40 und 60 °C) oder in thermisch gedämmten Reifeboxen (veränderliche Temperaturgeschichte).

Bei den klassischen Reifekonzepten (*Arrhenius, Nurse-Saul, De Vree*) ist festzuhalten, dass eine eindeutige funktionelle Abhängigkeit der Festigkeit von der Reife bei unterschiedlichen Temperaturgeschichten nur eingeschränkt hergestellt werden kann. Reifekonzepte, die über die Möglichkeit einer Kalibrierung verfügen (wie z.B. die Methode nach *De Vree*), liefern naturgemäß bessere Ergebnisse, d.h. ähnlichere Verläufe der Festigkeit als Funktion der Reife für verschiedene Temperaturgeschichten, insbesonders in jenem Festigkeitsbereich, der für die Kalibrierung herangezogen wurde. Eine eindeutige Prognose der Endfestigkeit auf Basis des Festigkeitszuwachses im jungen Alter scheint im generellen jedoch nicht möglich.

Andererseits ist es mit der thermo-chemischen Methode zur Bestimmung des Hydratationsgrades (chemische Affinität des Bindemittels auf Basis eines kalorimetrischen Versuchs) möglich, einen funktionalen Zusammenhang zwischen Festigkeit und Hydratationsgrad herzustellen. Die erreichbare Endfestigkeit wird hier stark von der vorherrschenden Reifetemperatur beeinflusst. Mikrostrukturell wird diese Temperaturabhängigkeit mit einer erhöhten Packungsdichte von C-S-H Partikeln bei höheren Temperaturen (erhöhte Nanokristallinität) erklärt [4, 5]. Diese erhöhte Packungsdichte auf der C-S-H Ebene hat eine Vergrößerung und Vergröberung des Porenraums auf der Zementsteinebene zur Folge, was sich wiederum makroskopisch in einer verminderten Festigkeit niederschlägt [4, 5]. Ein mikrostruktur-basiertes Modell für den Festigkeitsverlauf als Funktion des Hydratationsgrades unter Berücksichtigung der C-S-H Packungsdichte bei verschiedenen Reifetemperaturen ist Gegenstand derzeitiger Forschungsarbeit [7].

Literaturverzeichnis

[1] ASTM International. 2011. *Standard practice for estimating concrete strength by the maturity method*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, ASTM C1074.

[2] Bernard, O., Ulm, F.-J., Lemarchand, E. 2003. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research,* 33, 1293–1309.

[3] Carino, Nicholas J., Lew, H. S. 2001. The maturity method: From theory to application. *National Institute of Standards and Technolgy*, 1–19.

[4] Gallucci, E., Zhang, X., Scrivener, K. L. 2013. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research* 53, 185–195.

[5] Jennings, Hamlin M., Thomas, Jeffrey J., Gevrenov, Julia S., Constantinides, Georgios, Ulm, Franz-Josef. 2007. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research* 37, 329–336.

[6] Niederländisches Normierungsinstitut. 2001. *Bestimmung der Druckfestigkeitsentwicklung von jungem Beton auf der Grundlage der gewichteten Reife*. Niederländisches Normierungsinstitut, 2600 GB Delft, Niederlande, NEN 5970-9.

[7] Pichler, Ch., Schmid, M., Lackner R. Power-law scaling of early-age concrete strength development. *Cement and Concrete Research*, (Submitted for publication).

[8] Reinhardt, Hans-Wolf, Stegmaier, Michael. 2005. Einfluss einer Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von SVB. *BTF International*.

[9] Röhling, S. 2009. *Zwangsspannungen infolge Hydratationswärme*. Bau+Technik GmbH, Düsseldorf.

[10] Saul, A. G. 1951. Principles underlyning the steam curing of concrete at atmospheric pressure. *Magazine of Concrete Research,* Volume 2, Issue 6, 127–140.

[11] Tegelaar, R. A. 2002. Steuerung der Wärmebehandlung auf Basis der Betonreife. *BFT International*.

[12] Tennis, P.D., Jennings, H.M. 2000. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research,* 30, 855–863.

[13] Ulm, F.-J. , Coussy, O. 1996. Strength growth as chemo-plastic hardening in early age concrete. *Journal of Engineering Mechanics,* 122 (12), 1123–1132.

[14] Ulm, F-J. , Coussy, O. 1995. Modeling of thermochemomechanical couplings of concrete at early ages. *Journal of Engineering Mechanics,* 121 (7), 785–794.

[15] Vree, R. T. d. and Tegelaar, R. A. 1998. Gewichtete Reife des Betons. Kontinuierliche, zerstörungsfreie Ermittlung der Betondruckfestigkeit. *Beton* 48, 11, 674–678.

Ansprechpartner:

Michael Schmid, MSc — Michael.Schmid@uibk.ac.at
Dipl.-Ing. Dr. techn. Christian Pichler — Christian.Pichler@uibk.ac.at
Universität Innsbruck
Technikerstrasse 13
A-6020 Innsbruck

Sanytsky, M.

Mechanisms of cement minerals dissolution

1. Introduction

Cement hydration involves a number of coupled chemical processes each of which occurs at a rate that is determined both by the nature of the process and by the state of the system at that instant. An important aspect of recent progress on hydration kinetics is that the proposed mechanisms have been described in increasingly quantitative terms. However, some very important questions according mechanisms of cement minerals dissolution remain almost completely unanswered. Relationships between the rates of hydration reactions and the resulting microstructure – and thus the ultimate properties – have long been accepted, although with little mechanistic understanding [1, 2]. Major findings show that dissolution of crystals preferentially occurs at specific surface sites that are characterized as having “excess surface energy”. Dissolution of crystals concepts from geochemistry suggests that dissolution is directly controlled by surface reactions at reactive sites that include defects, dislocations, twinning and grain boundaries [3, 4].

Mechanisms concerning the early hydration of alite are still a subject of controversy. However, it is generally admitted that hydration of alite, the principal phase of ordinary Portland cement, is a dissolution-precipitation process according to Le Châtelier principle. At the same time the rates of reaction of the clinker minerals are different: alite and aluminate are confirmed to be the most reactive phases with degrees of reaction of between 40 and 60% for alite and 20–80% for aluminate at 1 day [5]. Due to the mechanism of incongruent dissolution Ca^{2+} cations are dissolved from a layer of C_3S close to the surface and replaced by H^+ ions. The rate of further decomposition is governed by the diffusion of the Ca^{2+} ions through the Ca^{2+}-dispersed boundary layer [6]. The deviations result from the protonation of the unsaturated oxygen atoms are observed due to differences of the surface of minerals. Hydration rates measured in cement pastes or in C_3S pastes are in excellent agreement with the kinetic law found for C_3S under conditions undersaturated with respect to C–S–H [7, 8].

According to thermodynamic approach, the driving force of the reactions of clinker minerals with water predetermined value of the total thermal effect of two components: the thermal effect of hydration and thermal effects of destruction and dispergation of the crystal lattice of minerals. This dispergation is mainly due to protonation of the surface layers of cement particles [9]. A. N. Plugin et al [10] considered contacts between oppositely charged surfaces of crystalline hydrates and calcium hydrosilicates on the basis of the electroheterogeneous hardening theory. The mechanism of dissolution of Portland cement clinker minerals associated with the lateral surface electrical repulsion. However, based on differences in the kinetics of cement minerals hydration and heat generation of minerals it is necessary to identify the causes of elementary acts of their interaction and dissolution. Nowadays a study of the problems related to mechanisms of dissolution of calcium minerals on the atomistic level using crystal chemistry approach is very important. It allows to obtain a more deep knowledge in the nature of binding properties of cement minerals and establish the driving force of their dissolution processes.

The peculiarities of mechanisms of dissolution processes of cement minerals could be shown on the examples of the gypsum binders and alkaline earth metal oxides. Therefore, it is necessary to conduct a thorough analysis of the calcium minerals based on updated decryptions of their crystal structures, which defines the position of the atoms in the unit cell - the smallest group of atoms of a crystal, fully preserving all its properties.

2. Experimental program

Gypsum binders $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $CaSO_4$-III, $CaSO_4$-II were obtained by $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ roasting at temperatures 170; 220; 600 ^oC relatively. Alkaline earth metal oxides MgO; CaO; CdO, SrO; BaO were obtained by calcination of their carbonates during carbonation. To eliminate the influence of the factor of the specific surface obtained oxides were ground to the same fineness S=200±10 m^2/kg.

To study the chemical bonds in the crystal structures of coordination polyhedron of cement minerals were calculated valence distribution efforts and the strength of individual bonds Me-O in coordination polyhedrons, as well as the balances of the valences on oxygen anions taking into account the interatomic distances were drawn up. This was done using methodology developed by Yu. Pyatenko [11], according to which the valence efforts of the cation are distributed among the surrounding anions generally not evenly, but in a certain way depending on the distance cation –anion. On the basis of the functional dependence of the "distance - valent effort" made up the local (true) balance of the valences on the oxygen anions. The crystal chemistry used for a long time the approximate balance of the valences, which was called "formal." It was based on the idea of L. Pauling (1947) on the equal distribution of the valent efforts of the cation between itself surrounding anions without any dependence on the distance cation - anion, that is not always the true. Method by Yu. Piatenko allows to reveal oxygen anions, undersaturated and oversaturated with valent efforts by cations in crystalline structure of clinker minerals. For the calculation of the distribution of valent efforts Vij and strength of individual bonds in polyhedrons were used the values of interatomic distances of the crystal structures of major cement minerals C_3S, γ- and β-C_2S, C_3A, C_4AF, C_2F [12, 13].

3. Results and discussion

Terms and method of manufacture of gypsum binders, as well as the type of raw materials (natural gypsum or REA-gypsum) have a major influence on their size distribution from the data size analysis gypsum hemihydrate the amount of less than 1 micron fraction is about 5 wt.%. However, contribution to the development of small fractions of the specific surface is the defining (incremental coefficient specific surface k_{max} = 3.7 $m^{-1} \cdot$vol.%), that is much higher than the contribution of particles with a size 10-45 μm. Characteristically, the maximum differential distribution curve corresponds to the grain size of 45 μm. At the same time, the particle size of 10 microns is only 30 wt.%, but their contribution to the specific surface area exceeds 90%, the main contribution to the development of specific surface introduced particles down to 3 μm. Increased of dispersed particles of such a large extent determines their surface energy and high water demand of binders. This process of stabilization properties gypsum hemihydrate by "purposeful aging" can improve its strength characteristics due to decreasing of disintegration particles through their contact with water by topochemical mechanism [14].

Most of the work in the field of dissolution gypsum binders devoted to the study processes from a position of physical-chemical mechanics. However, these studies do not reveal the relationship between the structure of the crystal lattice of gypsum binders and their reactivity. By the kinetics of the strength growth, gypsum binders are divided into two groups: the first includes rapid-hardening hemihydrate gypsum and anhydrite III, while the second - dihydrate gypsum and anhydrite II. Determining the rate of hydration of gypsum binders with hardening age, produced by calculation from the thermograms, showed that the hydration binders of the first group proceeds readily immediately after mixing with water, whereas the anhydrite II hydrates much more slowly. The crystalline structure of hemihydrate is similar to that of gypsum dihydrate and consists of circuits of atoms of Ca^{2+} and groups of SO_4^{2-}. Moreover, the layers consisting of them are shifted in the way that results in the formation of large space channels 0.3 nm in diameter with water molecules in them. Such structure is characterized by even greater unbalance of valences and anisotropy of chemical bonds determining its higher solubility. During the hydration of gypsum hemihydrate in water medium sulphate blocks are formed, which then form strong bonds with calcium atoms owing to their water molecules. Reactivity of gypsum binders is determined by the possibility of chemisorption of water molecules on oxygen anions, which are undersaturated valent cations efforts. Local unbalanced structure and a small anisotropy of chemical bonds in the Ca-polyhedrons in anhydrite II are responsible for their low solubility and ultimately the ability to hardening. High activity of gypsum hemihydrate and anhydrite III caused by the metastability of the structure and the presence of larger spatial channels, which may include water molecules. In this case a dissolution-precipitation occur via through-solution processes [14, 15].

The mechanisms of dissolution processes of cementing materials could be shown on the examples of the most simple binders as oxides of alkaline earth metal. In this case, some hydration processes do appear to proceed by a “topochemical” mechanism, e.g. as has been suggested in the case of the hydration of reactive calcia [3]. Therefore, the influence of the crystal chemistry factors on the cement minerals reactivity should be pointed out.

The hydration rate of oxides pastes was determined by thermogravimetric analysis [12]. For BaO, SrO and CaO complete conversion to the corresponding hydroxides occurs practically for 5 min, then the degree of hydration of CdO and MgO after 30 min is only 30 and 36%, after 1 day - 32 and 40% and after 28 days – 99,8 and 85,0% respectively. Assessment of the crystal chemical factors of alkaline earth metal oxides indicates that the ionic radii of Ba^{2+} and Sr^{2+} more Ca^{2+}, so the crystal structures BaO and SrO are more friable than CaO and have a greater reactivity with water, whereas the hydration of CdO and MgO significantly stretched in time. The high reactivity of oxides CaO, SrO, BaO can be explained by non-correspondence of the coordination number of their cations to the ion radii ratio $r_к /r_a$ (Tab. 1). This means that their crystal structures have increased friability that facilitates protonation of oxygen anions in the hydration process. Characteristically, the Ca^{2+} and Cd^{2+} cations have the same charge, very close ionic radii and replace each other isomorphically in many compounds, where cadmium ions performs crystal chemical analogue of calcium. However, increased Cd^{2+} ion electronegativity (d-element) as compared to Ca^{2+} (s-element) leads to the fact that the reactivity CaO and CdO differ greatly. Therefore, when evaluating the rate of the oxides interaction with water should be considered particularly peculiarities of the structure (its friable and instability coordinating of cation) and the ionicity Me-O bonds, as well as cation electronegativity.

Tab.1:
Crystal chemical characteristics of metal oxides of II group of the periodic system

Oxide	R_k [nm]	$\frac{r_k}{r_{O^{2-}}}$	Pollarization ability of the cation, 2e / r^2	Electro-negativity of cation	Ionicity bond Me-O	Energy of dissociation [kJ]
MgO	0,078	0,574	2,80	1,23	75	930
CdO	0,099	0,727	1,73	1,70	67	500
CaO	0,104	0,784	1,64	1,04	78	1080
SrO	0,120	0,882	1,10	0,99	78	1070
BaO	0,138	1,015	0,95	0,97	80	1090

In the crystal structure of calcium oxide Ca^{2+}cations takes all emptiness of the dense cubic packing of oxygen atoms without disturbing its maximum symmetry. The ratio of ionic radii of Ca^{2+} and O^{2-} (r_k/r_a = 0,764) must meet structural type CsCl (CN=8), but for oxides CaO, SrO, BaO is characteristic structural type NaCl (CN=6), i.e. formation of these oxides structure is primarily determined by the genetic code, giving the dense cubic packing of oxygen anions. During the hydration of calcium oxide there is a protonation of oxygen anions to form OH-groups, which are the dipole (strongly polarized anion). This requires the reconstruction of crystal structure from coordination to less symmetrical - layered CdJ_2 type with coordination number 6 and 3. For CaO molar with mass 56,077 g/mol the density is 3,37 g/cm^3, and for $Ca(OH)_2$ at the molar mass 74,09 g/mol – ρ = 2,23 g/cm^3. So with one mole of CaO with 16.64 cm^3 volume formed by hydration per mole of $Ca(OH)_2$ volume 33.22 cm^3, that is almost twice volume growth, which largely leads to CaO self dispergation during the slaking. The formation of OH-groups, i.e. strongly polarized dipoles necessitates rearrangement of a coordination structure into a layered one which is less symmetrical. On the other hand, the interaction of quicklime with water allocated a significant amount of heat (Q=1160 kJ/kg CaO). According to calculations by V.V. Kapranov [16], this highly exothermic reaction includes a range of phenomena, including the largest contribution of making electronic transition from O^{2-} to H^+ with formation OH-groups, i.e. the process of protonation of oxygen anions (Q_p=905 kJ/kg). An important factor that influences the CaO reactivity is state surface of particles, characterized by high values of surface energy $1{,}31 \cdot 10^{-4}$ J/cm^2 [17].

One of the main principles of binding substances is matching of curing time to the intensity of processes of interaction and structure formation. The reactivity of calcium oxide in contact with water can be reduced by a variety of technological, physical and chemical methods. The technological process development of calcium binders can be characterized by the lowering of calcium oxide reactivity. During clinker burning due to the introduction into CaO lattice of small strongly polarizing cations Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+} occurs a partial or complete binding of oxygen anions by embedded elements for which the strength of the bond increases, that limits the protonation process and determines the rate of the hydration process of binders [18]. Hydration CaO by topochemical mechanism leads to high internal stresses and causes the destruction of stone [19].

In the water clusters due to the interaction between covalent and hydrogen bonds between the oxygen atoms and hydrogen atoms can take place migration of a proton (H^+) to the surface and inside of the crystals structure of cement minerals by the relay mechanism, leading to delocalization of protons within the cluster [12]. To fully

understanding the nature of the influence of the crystal structure on hydration reactivity of cement minerals it is necessary to investigate the perspective of using the theoretical calculations and analysis of models of different structures. Hydration-active phases have a number of crystal-chemical features of the crystal lattice structure, which further contribute to structural transformation in the process protonation. A more promising proposal by H.F.W. Taylor [20] suggested that the initial step in the reaction between calcium silicate and water was the proton transfer from water molecules to the oxygen atoms in the calcium silicate. This leads to the formation of the reaction zone and depending on the amount of water in currently hydration proceeds the formation of hydrates takes place by dissolution (external product) or topochemical (inner product) mechanisms.

The theory of dissolution mechanism also was considered by K.H. Jost and B. Ziemer [21] which shows the relation between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water. Early arguments that only considered the crystal structures had found that the neighboring CaO_x polyhedra were joined by common vertices, edges and faces in β-C_2S; however, γ-C_2S had no shared faces. The high reactivity of C_3S was mainly related to the active sites around the more ionic oxygen atoms in C_3S, whereas these ionic oxygen atoms were absent in C_2S. The relationship between reactivity and polymorphic modifications of C_2S was studied from the perspective of electronic structures [22]. Active O atoms with larger charge densities are found in α′L- and β-C_2S, while they are absent in γ-C_2S. The local density of states of valence band maximum in α′L- and β-C_2S is highly localized around active O atoms, whereas that in γ-C_2S is homogeneously dispersed. These differences make the active O atoms of α′- and β-C_2S more susceptible to electrophilic attack and result in higher hydration reactivity for α′- and β-C_2S. It was reported that when anhydrous calcium silicates, such as C_3S and β-C_2S, came into contact with water, a superficial hydroxylation process takes place.

The study of the structural features of pure cement minerals and their hydrated phases helps to reveal the crystal chemical idea of the hydration process of binders. Binding properties determined by the ability of minerals in the reaction with H_2O to allow formation of the contacts caused by hydrogen bonds. This is the possibility of involving anions as donors and acceptors in the system of hydrogen bonds. It is closely related to structural factors: undersaturated valence effort of the anions, the anisotropy of the interatomic distances and most often - their combination. The reactivity of minerals - a function of their basicity: the more Ca-polyhedron in the structure, so it is higher. The possibility of the hydration reactivity cement minerals is determined by the requirement to restructure for establishing a system of hydrogen bonds. On the example of compounds β- and γ-C_2S is particularly evident influence of the anisotropy of chemical bonds (Tab. 2) on the hydration reactivity. In the structure of γ-C_2S efforts of bonds efforts are similar (the energetic characteristics ΔE in Ca-polyhedrons vary between 18 and 37 kJ). Transition to β-C_2S increases the anisotropy of chemical bonds as in Ca(1) and Ca(2)-polyhedrons (ΔE respectively 116 and 41 kJ) and SiO_4-tetrahedrons (from 38 kJ in γ-C_2S and up to 66 kJ in β-C_2S). With an increase in the coordination number of Ca-polyhedrons β-C_2S the average energy of single bonds decreases in seven- and eight-vertex compared octahedrons on 17 and 33% respectively, and besides a minimum bonds strength of β-C_2S is 99 and 112 kJ, whereas for γ -C_2S it is equal to 172 and 169 kJ.

Tab.2:
Characteristic of chemical bonds in β- and γ-Ca_2SiO_4 structures

Poly-hedron	CN	Bond effort Me-0				CN	Bond effort Me-0			
		Ave-rage	min	max	Δ		Ave-rage	min	max	Δ
	β-Ca_2SiO_4					γ-Ca_2SiO_4				
Ca (1)	7	0,286	0,183	0,399	0,216	6	0,333	0,318	0,351	0,038
Ca (2)	8	0,250	0,208	0,283	0,075	6	0,333	0,312	0,381	0,069
Si	4	1,000	0,936	0,085	0,149	4	1,000	0,977	0,062	0,085

Crystal structure γ-C_2S is characterized by full formal oxygen saturation (Tab. 3), but local balance of valences reveals minor changes due to the saturation of oxygen anions incommensurability ribs idealized Ca-octahedrons and SiO_4-tetrahedrons (respectively 0,35 and 0,26 nm). The increase in the coordination number of Ca to 7 and 8 in β-C_2S structure eliminates several local imbalances of oxygen anions, although its structure tensions grows.

Tab.3:
Local balance of valences ΣV_{ij} in β- and γ-Ca_2SiO_4 structures

Anions	Ratio	Ca (1)	Ca (2)	Si	Σ V_{ij}	Δ	Σ'
β-Ca_2SiO_4							
O (1)	1	0,399	0,208 0,266	1,085	1,985	-0,042	1,786
O (2)	1	0,183 0,283	0,280 0,283	1,008	2,037	0,037	2,071
O (3)	1	0,304 0,266	0,280 0,208	0,971	2,029	0,029	2,071
O (4)	1	0,237 0,328	0,263 0,212	0,936	1,976	-0,024	2,071
/Sum/	4	2,000	2,000	4,000	8,000	0,132	7,999
γ-Ca_2SiO_4							
O (1)	1	0,332x2	0,312	1,062	2,038	0,038	2,000
O (2)	1	0,351x2	0,381	0,985	2,088	0,068	2,000
O (3)	2	0,318	0,335 0,318	0,977	1,948	-0,052	2,000
/Sum/	4	2,001	2,000	4,001	8,002	0,210	8,000

The presence in C_3S = $Ca_3O[SiO_4]$= $Ca_2[SiO_4]$·CaO (calcium oxymonosilicate) of fifth part of the not bonded with ion Si^{4+} easily protonated O^{2-} can be considered as the main reason for increasing its hydration reactivity compared with β-C_2S=$Ca_2[SiO_4]$ (calcium monosilicate). Common edges between the Ca-polyhedra in the structures of β-C_2S and C_3S, as well as the strong anisotropy of the chemical bonds in them further accelerate the process of restructuring under the new genetic code, which is set by OH-groups (dipoles) formed by a partial protonation of undersaturated oxygen anions. This is accompanied by a rearrangement and complication of the oxygen motive as well as leaching of calcium ions with subsequent crystallization in pores in the form of portlandite. At the same time the dissolution/dissociation mechanism of calcium

aluminates and aluminoferrite and their reactivity against water define two processes: protonation of all O^{2-} and changing of aluminium's function from anion forming to cation forming. This leads to a complete destruction of the initial structure of this minerals and determine high rates of reaction and heat evolution [23].

Conclusions

Mechanisms of dissolution in the initial stage of hydration of cement minerals certain by crystal chemical features of the crystal lattices, which determine their thermodynamic instability and the ability to interact with water. As a result of protonation of anions O^{2-} are forming dipoles – OH-groups that require converting of structure from coordination to less symmetrical - layered. In this case, a dissolution of crystals preferentially occurs on the specific surface sites that are characterized as having “excess surface energy”.

The calculations of the local (true) valence balance of crystal structures of the calcium cement minerals which take into consideration the chemical bonds anisotropy in coordination polyhedrons and local unbalance on the oxygen anions are performed. All this allows to develop the crystal chemistry factors of reactivity of calcium minerals and show their influence on the protonating processes during hydration. Just active undersaturated oxygen anions in the cement minerals' structures can be presented as proton acceptors in the process of hydration that creates conditions for passage of the dissolution process. The structural transformation caused by the possibility of protonation of active anions O^{2-} in the inside of the initial crystal with formation OH-groups are the driving force of cement minerals' dissolution processes, which define their reactivity against water and the heat generation.

References

[1] Bullard, J.W.; Jennings, H.M.; Livingston, R.A.; Nonat, A.; Scherer, G.W.; Schweitzer, J.S.; Scrivener, K.L.; Thomas, J.J.: *Mechanisms of cement hydration,* Cem. Concr. Res. Vol. 41 (2011) 12, P. 1208-1223

[2] Jennings, H.M.; Bullard, J.W.: *From electrons to infrastructure: Engineering concrete from the bottom up*, Cem. Conc. Res. Vol. 4 (2011) 7, P. 727-735

[3] Gartner, E.M.; Macphee, D.E.: *A physico-chemical basis for novel cementitious binders*, Cem. Concr. Res. Vol. 41 (2011), P. 736–749

[4] Juilland, P.; Gallucci, E.; Flatt, R.; Scrivener, K.: *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration,* Cem. Concr. Res. Vol. 40 (2010) 6, P. 831-844

[5] Scrivener, K.L.; Nonat, A.: *Hydration of cementitious materials, present and future*, Cem. Concr. Res. Vol. 41 (2011) 7, P. 651-665

[6] Locher, F.-W.: *Cement principles of production and use,* Düsseldorf: Verlag Bau+Technic Gmbh, 2006

[7] Bellmann, F.; Sowoidnich, T.; Ludwig, H.-M.; Damidot, D.: *Dissolution rates during the early hydration of tricalcium silicate*, Cem. Concr. Res. Vol. 72 (2015), P. 108–116

[8] Nicoleau, L.; Nonat, A.; Perrey, D.: *The di- and tricalcium silicate dissolutions,* Cem. Concr. Res. Vol. 47 (2013), P. 14–30

[9] Lotov, V.: *The driving force of hydration and hardening processes of cement,* 3rd (XI) International conference on cement chemistry and technology, Moscow “ALITinform” (2009), P. 137-141

[10] Plugin, A.N.; Plugin, A.A.; Plugin, O.A.; Kaganovskii, A.S.; Gradoboev, O.V.: *Electric Surface Potential and Conditioned by it Phenomena and Interactions at Clinker Formation*

and Hardening of Cements, IBAUSIL 18: Tagungsbericht. Bauhaus-Universitat Weimar, Bundesrepublik, (2012), P. 0656-0663

[11] Pyatenko, Yu.A.: *On common method of approach to analysis of valence local balance in inorganic structures*, Crystallography. Vol. 17 (1972) 12, P. 773-779

[12] Sanytsky, M.: *Some questions on crystal chemistry of cement minerals*, Kyiv, 1990

[13] Sanytsky, M.: *Correlation between the crystal structure of calcium minerals and their reactivity with water*, Proceeding 9-th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delphi, Vol. III (1992), P. 292-297

[14] Fischer, H.-B.; Kryvenko, P.; Sanytsky, M.: *Investigation of the process of stabilization properties of gypsum binders*, Building materials and articles, Kyiv (2013) 1, P. 3-6

[15] Sanytsky, M.; Pozniak, O.; Soltysik, R.: *Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration*, 1. WEIMARER GIPSTAGUNG Weimar Gypsum Conference. Bauhaus–Universitat Weimar (2011), P. 135-141

[16] Kapranov, V.: *Hardening binders and products based on them.* Chelyabinsk, 1976

[17] Stark, J.; Wicht, B.: *Zement und kalk*, Der Baustoff als Werkstoff: Basel; Boston; Berlin: BirkhausWer, 2000

[18] Belov, N.V.: *Essays on structural mineralogy*, Nedra, Moscow, 1976

[19] Sanytsky, M.; Yakymechko, Y.: *The concept of efficiency quicklime in building composites*, Building materials and articles, Kyiv (2013) 2, P. 4-6

[20] Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990

[21] Jost, K.H.; Ziemer B.: *Relation between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water*, Cem. Concr. Res. Vol.14 (1984), P. 177-184

[22] Wang, Q. et al.: *Relation between reactivity and electronic structure for α'L-, β- and γ-dicalcium silicate: A first-principles study*, Cem. Concr. Res. Vol. 57 (2014), P. 28–32

[23] Sanytsky, M.: *Possibilities of crystal-chemical approach to investigate hydration activity of cement minerals,* IBAUSIL 18: Tagungsbericht. Bauhaus-Universitat Weimar, Bundesrepublik (2012), P. 0268-0275

Author:

Prof. Dr.-Ing. habil. Myroslav Sanytsky msanytsky@ukr.net
Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Christof Schröfl*, Martina Götze*, Detlef Krug#, Christoph Wenderdel#, Simone Hempel*, Ina Noack*, Viktor Mechtcherine*

* Technische Universität Dresden, Institut für Baustoffe
# Institut für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH

Hydratation und Gefügemorphologie in zementgebundener Spanplatte

1. Einleitung

Im Vergleich zu anderen Holzwerkstoffen sowie zur Gipskartonplatte ist die zementgebundene Spanplatte (CBPB) mit einer geschätzten europaweiten Produktionsmenge von 150.000 m³/a ein Nischenprodukt. In einigen Einsatzgebieten avanciert sie dennoch zum bevorzugten Werkstoff, da sie sich durch ein charakteristisches, günstiges Eigenschaftsprofil auszeichnet. So weist die CBPB geringe Wasseraufnahme mit verringertem Quellen und Schwinden, gute Brandeigenschaften (schwerentflammbar B1 bzw. nichtbrennbar A2), vorteilhafte Schalldämmung und hohe Resistenz gegenüber biologisch-chemischen Einwirkungen selbst bei dauerhafter Bewitterung auf [1]. Gerade im Hinblick auf die Verwendung von weiter an Bedeutung gewinnenden Laubholzarten und den Ersatz des Portlandzements durch Portlandkompositzemente werden nachhaltige Vorteile für künftige CBPB erwartet. Jedoch ist in der Literatur lange bekannt, dass in Abhängigkeit der eingesetzten Holzart wasser- bzw. alkalilösliche Holzbestandteile, beispielsweise Zucker und Gerbstoffe, die Zementhydratation sehr stark verzögern [2]. Seit vielen Jahren ist der Wissensstand über den Verbundwerkstoff CBPB empirisch und technologisch geprägt, auf dessen Basis sich die Weiterentwicklung makroskopischer und praxisrelevanter Materialeigenschaften vollzieht. Die CBPB wird üblicherweise aus 70 bis 75 M.-% Portlandzement, 20 bis 25 M.-% Fichtenholzspänen und einer ausgewogenen Zusatzmittelkombination nach praxiserprobten Verfahren hergestellt.
Der vorliegende Aufsatz befasst sich mit der zementgebundenen Spanplatte aus chemisch-mineralogischer sowie gefügemorphologischer Sicht, insbesondere mit dem Schwerpunkt der Hydratationsprodukte und des Holzspan-Zementsteinmatrix-Verbunds. Gegenüber herkömmlichen Standard-CBPB wurden sowohl alternative (Laub-)Holzarten als auch alternative Zemente eingesetzt und der Temperaturverlauf während der Aushärtungsphase der CBPB optimiert. Die Produktion der CBPB fand sowohl im Labor- bzw. Technikumsmaßstab als auch im industriellen Großversuch statt.

2. Untersuchungsziel

Ziel der experimentellen Arbeiten war es, vergleichbare Materialeigenschaften für CBPB mit einheimischen Laub- wie mit den üblichen Fichtenholzspänen zu erreichen, den Herstellungsprozess speziell in der Aushärtephase im Temperaturverlauf entsprechend den Erfordernissen technologisch bestimmt zu steuern, jedoch ohne die etablierte Zusatzmittelkombination grundlegend zu verändern. Die Ergebnisse fokussieren sich daher zum einen auf Holzaspekte. In naher Zukunft wird im Zuge des sogenannten „Waldumbaus“ die Buche in deutlich zunehmenden Mengen verfügbar sein, wohingegen die Marktanteile der Fichte stark zurückgehen werden. Deshalb

stehen Edukt- und Herstellungsparameter für eine zielgerichtete Verwendung von Buchen- und Eschenholz anstelle von Fichtenholz für CBPB im Blickfeld des Versuchsprogramms. Zum anderen lässt ein temperaturoptimierter Erhärtungsverlauf während den ersten Stunden der Zementhydratation einen signifikanten Einfluss auf die „Güte“ der Zementsteinausbildung und damit die Festigkeit der zementgebundenen Spanplatten erwarten. Weiterhin sollen mit der Austestung verschiedener Portlandkompositzemente CEM II günstige praxisrelevante Alternativen zum bislang als Bindemittelbasis dominierenden Portlandzement CEM I 52,5 R abgeklärt werden. Diese Rezepturmodifizierung in CBPB ist aufgrund des primärenergieintensiven und wenig umweltfreundlichen CEM I 52,5 dringend geboten. Ohne weitere wesentliche Rezeptur- und Technologieanpassungen sollen qualitativ hochwertige CBPB mit passenden makromechanischen Eigenschaften dargestellt werden.
Die mikrostrukturelle und mineralogische Charakterisierung des Plattenmaterials soll grundsätzliche, vertiefte Aussagen über den zeitlichen Verlauf der CBPB-Herstellung vom Anmischen durch alle Prozessstufen hinweg bis zum Reifealter von 21 Tagen ermöglichen, welche die üblichen physikalischen und mechanischen Prüfungen begleiten. Ziel ist es, ausgehend von den Erkenntnissen über Mineralphasenbestand und Verbundverhalten Holzspan/Zementstein die Hydratationsmechanismen während der CBPB-Herstellung zu verstehen und in nächsten Schritten sowohl Rezepturen als auch Produktionsparameter zielgerichtet optimieren zu können.

3. Experimentelle Studie

Zur Herstellung von CBPB im Technikumsmaßstab im Format 440 mm x 460 mm wurden Technologie und Basisrezeptur eines Industriepartners adaptiert. CBPB mit Fichtenholzspänen und unterschiedlichen Portlandkompositzementen wurden im Vergleich zum üblichen Portlandzement CEM I 52,5 R produziert, danach solche mit Fichten-, Buchen- bzw. Eschenholzspänen und Portlandzement hergestellt. In einem weiteren Schritt erfolgte die CBPB-Herstellung mit CEM I 52,5 R unter Verwendung von Fichten- und Buchenholzspänen vergleichbarer Spanmorphologie unter Nutzung eines optimierten Temperaturverlaufs während der sechsstündigen Aushärtungsphase. In den Parameterstudien wurden vorrangig die mechanischen Platteneigenschaften bewertet. Bei aussichtsreichen Ergebnissen folgten begleitende gefügemorphologische Untersuchungen über den gesamten Herstellungsprozess hinweg bis zum Plattenalter von 21 Tagen. Dazu wurde Material zu charakteristischen Zeitpunkten entnommen und die Zementhydratation jeweils direkt nach der Probennahme mittels Gefriertrocknung gestoppt.
Bei der Plattenherstellung wird nach dem Anmischen der Edukte mit Wasser (Zeitpunkt 0 h) das Holzspan-Zementgemisch zu einem Vlies gestreut, in Spannkassetten gepresst und bei 60 °C zu Platten ausgehärtet (Ende Aushärtevorgang: Zeitpunkt 6 h, **Abb. 1**). Anschließend werden die Platten konditioniert, d. h. für zwei Wochen gelagert, um Feuchtegehalt und Temperatur im Material auszugleichen (Zeitpunkt 14 d0). Es folgen kurzzeitige intensive Trocknung bei 90 °C (Zeitpunkt 14 d2) und Lagerung bei 20 °C, 65 % r. F. bis 21 Tage nach Herstellung (Zeitpunkt 21 d).
Zur Charakterisierung von Mineralphasenbestand und Holzspan-Zementstein-Verbund wurden folgende Methoden verwendet und ihre Reproduzierbarkeit bestätigt:

- Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (XL 30 ESEM bzw. QUANTA FEG 250 ESEM inklusive EDX, insbesondere Rückstreuelektronen-Bilder, BSE) an wasserfrei präparierten Anschliffen zum Zeitpunkt 21 d,

- Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD 3003 TT) der durch Sieben gewonnenen, bindemittelangereicherten Fraktion kleiner 63 µm zu verschiedenen Zeitpunkten von 0 h bis 21 d; Quantifizierung mittels RIETVELD-Verfeinerung (Autoquan).

Abb. 1: Eduktmischung (links), Vliesbildung (Mitte), Material in Spannkassette (rechts)

4. Ergebnisse

4.1 Fichtenspäne kombiniert mit unterschiedlichen Portlandkompositzementen

Im direkten Austausch des CEM I 52,5 R wurden folgende Portlandkompositzemente verwendet: CEM II/A-LL, CEM II/B-P, CEM II/A-D, CEM II/B-W, CEM II/A-S, CEM II/B-M (S-D) und CEM II/B-M (S-LL). Die ausgehärteten, klimatisierten Platten wiesen Rohdichten von 1000 bis 1200 kg/m³ und Querzugfestigkeiten (geprüft nach EN 319 [3]) von 0,1 bis 0,7 N/mm² auf. Die gemäß DIN EN 634-2:2007 [4] geforderte sogenannte „Normfestigkeit“ von 0,5 N/mm² wurde nach 21 Tagen nur bei der Verwendung des CEM I 52,5 R erreicht (**Tab. 1**).

Tab. 1: Querzugfestigkeiten und Rohdichten der CBPB mit Fichtenholzspänen bei Zementvariation

Zement	Querzugfestigkeit [N/mm²]	Rohdichte [*10 kg/m³]
CEM I 52,5 R	0,70 ± 0,08	120 ± 3
CEM II/A-LL 42,5 N	0,11 ± 0,03	109 ± 3
CEM II/B-P 32,5 N	0,13 ± 0,03	112 ± 5
CEM II/A-D 42,5 R	0,26 ± 0,06	117 ± 6
CEM II/B-W 42,5 R	0,27 ± 0,04	112 ± 4
CEM II/A-S 52,5 R	0,26 ± 0,11	116 ± 1
CEM II/B-M (S-D) 52,5 N	0,27 ± 0,04	115 ± 5
CEM II/B-M (S-LL) 42,5 R-AZ	0,13 ± 0,04	110 ± 4

Dies zeigt, dass ein einfacher Ersatz des CEM I 52,5 R durch die Portlandkompositzemente in der Basisrezeptur nicht zielführend ist. Auch eine Erweiterung der Aushärtezeit auf 15 Stunden bzw. eine Presszeitverlängerung hatten keinen verbessernden Einfluss auf die resultierenden Platteneigenschaften. Rezepturanpassungen, insbesondere bezüglich der chemischen Zusatzmittel, sind erfolgsversprechend, sollen aber der Gegenstand eines Nachfolgeprojekts sein. Der Einsatz alternativer Zemente soll dann zudem hinsichtlich optimierter Temperaturverlaufskurven während der Erhärtungsphase untersucht werden.
Die Fichtenholzspäne zeigen überwiegend einen innigen Verbund mit der Zementsteinmatrix (**Abb. 2** und **4a**). Die Hydratation ist nach 21 Tagen noch nicht abgeschlossen. Sowohl die XRD-Ergebnisse (**Abb. 3**) als auch die Mikroskopbilder der Anschliffe (**Abb. 4a**) offenbaren zum Zeitpunkt 21 Tagen noch große Mengen unhydratisierter

Zementkörner. Diese erscheinen aufgrund der Dichteunterschiede im ESEM-Bild (Rückstreuelektronen) deutlich heller als die umgebende hydratisierte Matrix (**Abb. 2**).

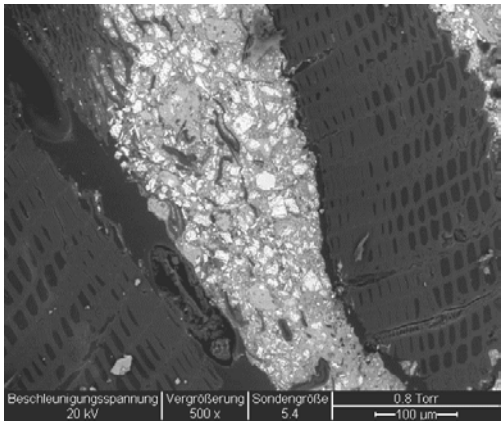


Abb. 2: Fichtenspäne in CEM I-Matrix, Probenalter ca. 1 Jahr, ESEM-Bild (BSE)

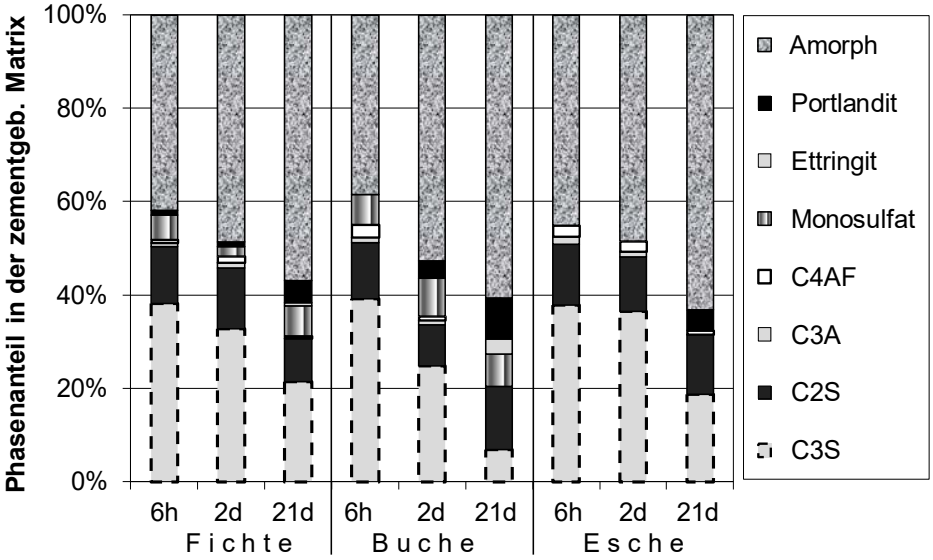
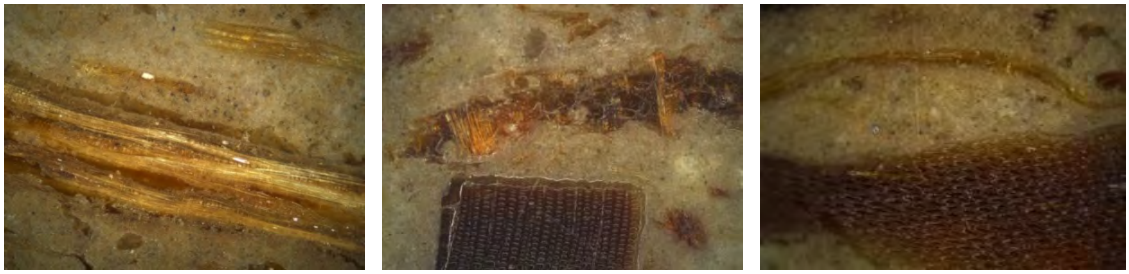


Abb. 3: Phasenbestand in CEM I 52,5 R Zementsteinmatrix (p-XRD, RIETVELD): Vergleich der Holzspanarten Fichte, Buche und Esche

4.2 Portlandzement kombiniert mit den Holzspanarten Fichte, Buche und Esche

Die Buchenholzspäne weisen besonders bei glatten Spanoberflächen häufiger Ablösungen von der Zementsteinmatrix auf als die Fichtenholzspäne (**Abb. 4b**). Dies kann jedoch möglicherweise auch auf Trocknungsschwinden zurückzuführen sein [5]. Sichtbar wird hier Einbettungsharz, das in den Spalt zwischen glatter Spanoberfläche und Zementsteinmatrix eingedrungen ist. Unregelmäßige Spanoberflächen gehen hingegen einen guten Verbund ein. Bei Eschenholz wurden zahlreiche Kontaktstörungen zwischen den Holzspänen und der umgebenden Matrix vorgefunden und ein Verbund hatte sich lediglich bei kleinen Spänen ausgebildet (**Abb. 4c**). Großformatige Späne neigen eher zu Ablösungen von der umgebenden Matrix.
Die geforderte Querzugfestigkeit von 0,5 N/mm² (DIN EN 634-2:2007 [4]) wurde von den Spanplatten aus Fichten- sowie Buchenholzspänen erreicht. Im Gegensatz dazu verfehlten die Platten mit Eschenholzspänen diesen Zielwert deutlich (**Tab. 2**).



a) Fichtenholzspäne **b)** Buchenholzspäne **c)** Eschenholzspäne

Abb. 4: Lichtmikroskop-Bilder wasserfrei präparierter Anschliffe, Vergrößerung 100x

Tab. 2: Mittelwerte und Standardabweichungen der Querzugfestigkeiten und Rohdichten der Spanplatten mit CEM I 52,5 R und unterschiedlichen Holzspanarten (Labor-praktisch optimierter Produktionsablauf gegenüber **Abschnitt 4.1**, **Tab. 1**)

Holzspanart	Querzugfestigkeit [N/mm^2]	Rohdichte [*10 kg/m^3]
Fichte	1,04 ± 0,09	132 ± 3
Buche	0,67 ± 0,07	135 ± 2
Esche	0,14 ± 0,05	130,4 ± 0,4

ESEM-Bilder (BSE) der Anschliffe der Platten mit Buchenholzspänen zeigten einen größeren Anteil hydratisierter Zementkörner (**Abb. 5a**) im Gegensatz zu Fichtenspänen (vgl. **Abb. 2**), jedoch sind auch einige unhydratisierte Stellen sichtbar. CBPB mit Eschenholzspänen zeigen demgegenüber keine eindeutige Tendenz. Die Zementhydratation ist ebenfalls nicht abgeschlossen (**Abb. 5b**).

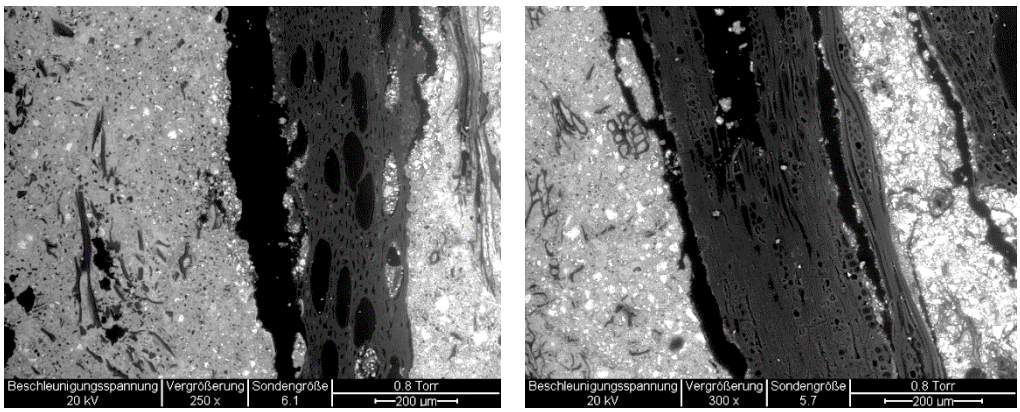


Abb. 5: **a)** Buchenspäne **b)** Eschenspäne
ESEM-Bilder (BSE); Vergrößerung a) 250x, b) 300x

Der mittels p-XRD/RIETVELD-Verfeinerung errechnete, geringfügig höhere Zementumsatz bei CBPB mit Buchenholzspänen (**Abb. 3**) unterstützt die visuellen Befunde. Diese Ergebnisse erscheinen überraschend, da in den einschlägigen, empirisch geprägten Fachkreisen weithin angenommen wird, dass Buchenholz die Zementhydratation recht intensiv behindere. Die Mittelwerte der Querzugfestigkeiten (**Tab. 2**) sind zwar geringer als die mit Fichtenholzspänen erzielten, jedoch liegen sie deutlich über 0,5 N/mm². Die Einhaltung dieses Quantil-Wertes entsprechend der Norm [4] erscheint daher realistisch. Messungen des Feuchtegehalts der Platten bestätigten, dass das Anmachwasser (konstanter „Holz/Zement-Wert“) bei Anwesenheit der verschiedenen Holzarten tatsächlich unterschiedlich schnell durch die Hydratation verbraucht wird. Bei Buchenholzspänen wurde zwischen zwei Stunden und sieben

Tagen eine etwas schnellere Abnahme des Gehalts an freiem Wasser gemessen, was auf eine umfangreichere Einbindung in Zementhydratphasen hindeutet. Auf der Basis dieser experimentellen Ergebnisse erscheint die Verwendung von Buchen- anstelle von Fichtenholzspänen als aussichtsreich, wohingegen Eschenholz als ungünstig einzustufen ist. Weiteres Optimierungspotential liegt überwiegend in technologischen Bereichen der Prozessführung sowie im Bereich bauchemischer Zusatzmittel.

4.3 Portlandzement kombiniert mit den Holzspanarten Fichte und Buche; optimierter Temperaturverlauf in der Aushärtungsphase

Die Temperaturführung während der Plattenhärtung wurde durch beheizbare Vliese erheblich feiner gesteuert im Vergleich zur konventionellen Einlagerung im Klimaschrank. Die mechanischen Eigenschaften der so hergestellten CBPB verbesserten sich im Vergleich zu den Werten in **Tab. 2** deutlich:

- Fichte: Steigerung der Biegefestigkeit um ca. 30 %, der Querzugfestigkeit um 20 %;
- Buche: Steigerung der Biegefestigkeit um ca. 20 %, der Querzugfestigkeit um 20 %.

Diese Ergebnisse sind anhand der Lichtmikroskop- und ESEM-Bilder erklärbar. Sowohl Fichten- als auch Buchenholzspäne zeigten im Plattenalter von 21 Tagen einheitlich gute Kontaktausbildung zwischen den Spanoberflächen und der Zementsteinmatrix. Dies gilt sowohl für kleinere als auch für größere Späne (**Abb. 6** und **7**); die in **Abschnitt 4.2** beschriebenen Ablösungen der gröberen Buchenholzspäne traten hier nicht auf.

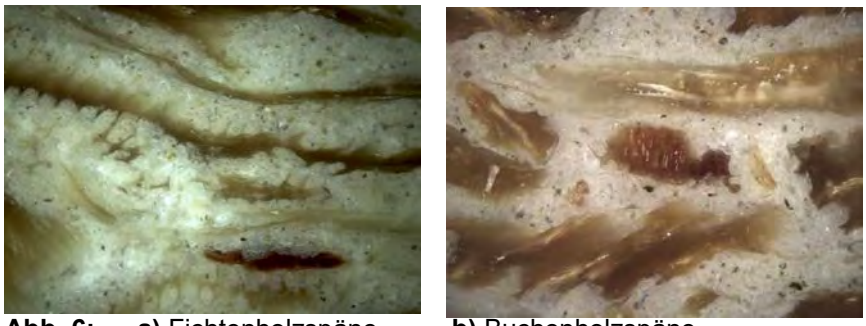


Abb. 6: **a)** Fichtenholzspäne **b)** Buchenholzspäne
Optimierter Temperaturverlauf in der Aushärtungsphase, eingestellt durch beheizte Vliese; Lichtmikroskop-Bilder wasserfrei präparierter Anschliffe, Vergrößerung 200x

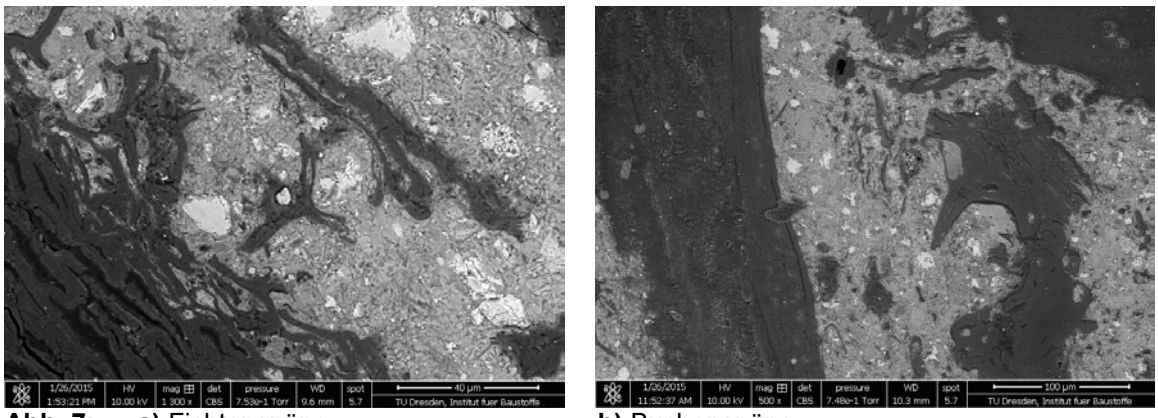


Abb. 7: **a)** Fichtenspäne **b)** Buchenspäne
Optimierter Temperaturverlauf in der Aushärtungsphase, eingestellt durch beheizte Vliese; ESEM-Bilder (BSE); Vergrößerung a) 1300x, b) 500x

Pulver-Röntgendiffraktometrie (**Abb. 8**) ergab für beide Holzarten deutlich erhöhten Zementumsatz im Plattenalter von 21 Tagen beim direkten Vergleich zur herkömmlichen Aushärtung im Ofen:

- Fichtenholzspäne: Steigerung des amorphen Anteils (CSH-Phasen) um 27 %;
- Buchenholzspäne: Steigerung des amorphen Anteils (CSH-Phasen) um 13 %.

Der Hydratationsfortschritt bei CBPB mit Buchenholzspänen ist gegenüber der Fichtenspan-Variante besonders ab dem Plattenalter von sechs Stunden erhöht (schnellere Abnahme des C_3S-Anteils, erhöhte Gehalte von Portlandit). Bei beiden Holzarten zeigen sich nach 21 Tagen Plattenreife nicht oder nur teilweise hydratisierte Zementkörner als weiße Stellen in den BSE-ESEM-Bildern (**Abb. 7**). Auch hier ist festzustellen, dass technologischer und bauchemischer Optimierungsbedarf besteht.

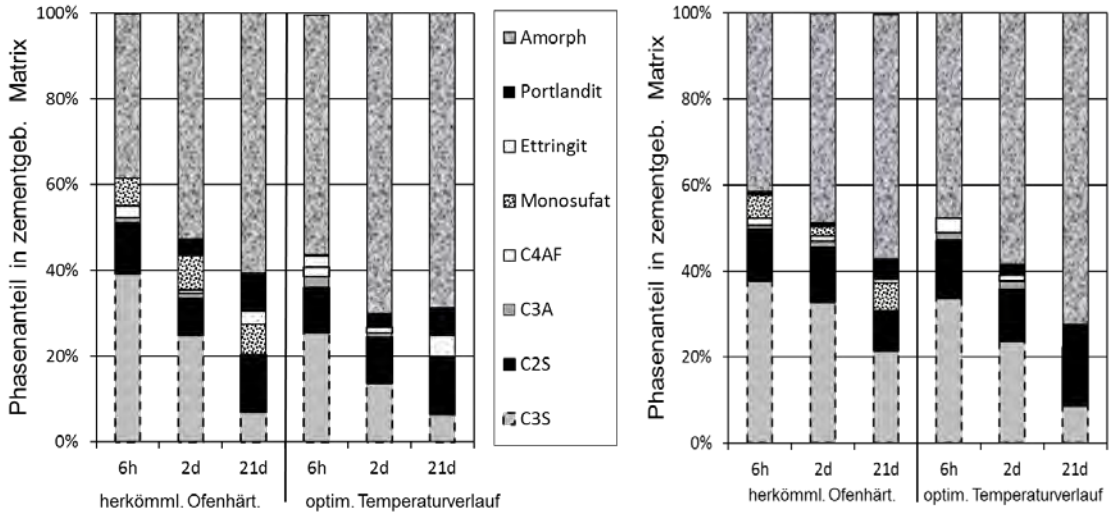


Abb. 8: **a)** Fichtenholzspäne **b)** Buchenholzspäne
Phasenbestand in CEM I 52,5 R Zementsteinmatrix (p-XRD/RIETVELD), Vergleich der herkömmlichen Ofenaushärtung und des optimierten Temperaturverlaufs

5. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die Hydratationsvorgänge bei der Herstellung der zementgebundenen Spanplatte (CBPB) in Abhängigkeit der Einflüsse stofflicher Komponenten und technologischer Parameter mit Hilfe gefügemorphologischer Untersuchungen zu charakterisieren. Anhand dieser Resultate sollten Prüfergebnisse von konventionellen, makroskopischen Plattenkennwerten interpretiert werden. CBPB wurden unter definierten Reaktionsbedingungen mit Variation von Zement- und Holzart sowie mit einer optimierten Temperatursteuerung während der Aushärtungsphase hergestellt. Die Ergebnisse sind unter vier Gesichtspunkten zu kategorisieren:

- *Energieeinsparung; Erhöhung der Umweltverträglichkeit durch den Einsatz von Portlandkompositzementen:* Ein direkter Austausch des CEM I 52,5 R durch Kompositzemente sowie eine gleichzeitige Presszeitverlängerung der Platten zeigte zunächst nicht den gewünschten Erfolg. Weiteres Potential besteht in der Anwendung optimierter Temperaturverlaufskurven während der CBPB-Aushärtung sowie in Forschungsarbeiten zu chemischen Zusatzmitteln (z. B. Beschleuniger).

- *Nutzung einheimischer Laubholzrohstoffe; Diversifizierung der verwertbaren Holzarten:* Der unmittelbare Ersatz von Fichtenholz- durch Buchenholzspäne zeigt vielversprechende Befunde hinsichtlich der Gefüge- und Verbundeigenschaften. Die mechanischen Platteneigenschaften können die normativen Anforderungen erreichen, liegen jedoch deutlich unter denen von CBPB mit Fichtenholzspänen. Eschenholzspäne können für die CBPB-Herstellung wegen des unzureichenden Verbundes zwischen Holzspan und Zementstein nicht empfohlen werden.

- *Primärenergieeinsparung; Schaffung optimaler Hydratationsbedingungen infolge adaptierten Temperaturverlaufs und modifizierter Rezepturgestaltung*: Die gezielte Durchwärmung mittels beheizbarer Vliese wirkt sich besonders positiv auf den Hydratationsverlauf und die Platteneigenschaften auf. Die Biege- und Querzugfestigkeiten steigen sowohl bei Fichten- als auch bei Buchenholzspänen sehr deutlich an.

- *Verifizierung in Industrieversuchen:* Die Labor- bzw. Technikumsergebnisse wurden zur Ableitung optimaler Hydratationsbedingungen und Rezepturen genutzt und geprüft. Durch aufgezeigte Optimierungspotentiale hinsichtlich der Auswahl geeigneter Durchwärmungsverläufe wird die Verwendung der alternativen Laubholzart Buche für die industrielle Umsetzung ermöglicht. Ein anteiliger Einsatz von Buchen- neben Fichtenholzspänen in CBPB wird diskutiert.

Literatur

[1] Vollenschaar, D. (Hrsg.): „Wendehorst Baustoffkunde“; Teubner, ^{26}2004

[2] Schubert, B.; Wienhaus, O.; Bloßfeld, O.: „Untersuchungen zum System Holz-Zement“; Holz als Roh- und Werkstoff, Nr. 48, 1990, S. 423-428

[3] EN 319:1993 – Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene

[4] DIN EN 634-2:2007 – Zementgebundene Spanplatten – Anforderungen – Teil 2: Anforderungen an Portlandzement (PZ) gebundene Spanplatten zur Verwendung im Trocken-, Feucht- und Außenbereich

[5] Heinz, D.; Urbonas, L.: „Holzbau der Zukunft, Teilprojekt 16. Holzbeton“; Fraunhofer IRB, Band 7/16, 2008

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Christof SCHRÖFL, Dipl.-Chem. Christof.Schroefl@tu-dresden.de
Technische Universität Dresden
Institut für Baustoffe

D-01062 Dresden

Kunther, W., Ferreiro, S., Skibsted, J.

Does the chemical composition of the C-S-H phase influence the strength of cementitious materials?

1. Introduction

Thermodynamic modeling is being increasingly used to predict hydrate phase assemblages of Portland cement-based materials, which reflects that it may be possible to evaluate the properties of these materials without the necessity for extensive laboratory testing. The aim is to tailor and predict the performance of the materials in terms of mechanical properties and durability. Especially, the prediction of the compressive strength is of interest since it is the most important concrete property for the design of concrete structures. However, sufficient fundamental knowledge about the relation of mechanical properties from the nano- to macroscale of the different hydrate phases present and their interactions is not available to accurately model the performance of these materials.

The motivation for the present work originates from recent investigations of the so-called synergetic effect in ternary Portland cement blends with high contents of supplementary cementitious materials (SCMs) and limestone [1-3]. The presence of monocarbonate, stabilized by limestone, and the persistence of ettringite after prolonged hydration have been reported in this context and identified as the origin of the improved compressive strengths. For high replacement levels of Portland cement, two other effects occur simultaneously in the form of an increase in the quantity of formed calcium silicate hydrate (C-S-H) phases and an overall decrease in the Ca/Si ratio of the C-S-H phase, as predicted by thermodynamic modelling [4]. The increased quantity of C-S-H phase may in itself improve the mechanical properties since the cohesion of cementitious materials primarily is ascribed to the C-S-H phase [5, 6]. The second effect of a potential increase in compressive strength as a result of changes in the chemical composition of the C-S-H phase is important to understand since it is not convincingly documented experimentally.

This paper focusses on the influence of the chemical composition of the C-S-H phase on the compressive strength by investigating four model pastes, targeting different Ca/Si ratios of the C-S-H. This involves studies of microstructures of the hardened pastes established directly by hydration rather than by leaching or compaction of already formed C-S-H particles as used in other investigations [7, 8]. For leached cement pastes it has been shown that the porosity increases by the leaching process, which positively affects the elastic properties of high Ca/Si ratio binders. In recent years, modeling at the atomistic scale has been increasingly used to predicted mechanical properties such as the elasticity of hydrates in cement materials. However, the conclusions from these studies are not consistent and in addition, there seems to be some controversy about the used boundary conditions as well as the atomic structures employed [9]. The cohesion of cementitious materials has been explained by ionic forces interacting between the surfaces of C-S-H particles and the ions in solution [6, 10]. The question whether variation in chemical composition of the C-S-H phase has direct impact on the compressive strength cannot be clearly answered from studies reported in the literature. Thus, the aim of this work is to provide experimental data that can contribute to a clarification of the key parameters that are important for the compressive strength of C-S-H dominated binders.

2. Experimental program

2.1. Materials

C-S-H paste samples were prepared from stoichiometric mixtures of $Ca(OH)_2$ (Sigma Aldrich, USA), silica (Fluka silica gel 60, particle size 40-63 μm, Sigma Aldrich, USA), deionized water and superplasticizer (Glenium Sky 631, BASF). The pastes were produced for Ca/Si ratios of 0.83, 1.00, 1.25, and 1.50, using a fixed water/solid ratio of 1.1 by volume to obtain mixes with similar initial porosity. The densities used in the mix design were 2.21 $g \cdot cm^{-3}$ and 1.43 $g \cdot cm^{-3}$ for $Ca(OH)_2$ and silica, respectively. Trials revealed that the water demand depends critically on the amount of silica. To achieve a workable paste, the amount of superplasticizer was adjusted to 20 wt.% of the mass of silica, which consequently lead to a slight deviation from the intended proportions for the water/solid volume ratios. Thus, the actual water/solid volume ratios reached values from 1.146 for the highest Ca/Si ratio to 1.160 for the paste with the lowest Ca/Si ratio, corresponding to water/binder ratios (by mass) in the range 0.629 to 0.681. The powders were homogenized before addition of water and the superplasticizer was added with a delay of 30 seconds after water addition. The total mixing time was 5 minutes, after which the pastes were filled into miniRilem molds (19x19x144 mm^3) in two layers where the molds were vibrated for 2 minutes for each step. The bars were demoulded after one day of hydration in a humidity chamber (T = 20 ± 1 °C and RH ≥ 90 %) and afterwards stored at 20 °C in sealed plastic bags. The compressive strengths were determined on four half prisms after hydration for 7, 14, 28 and 91 days. However, the present paper focuses on the first and last hydration times only. Parallel to the paste-bar experiments, approx. 10 ml of the excess paste was filled into a centrifuge tube for each hydration time, sealed and stored in a nitrogen-filled glovebox. At the selected hydration times, the tube samples were ground, washed in isopropanol, and stored in a glove box filled with nitrogen before they were investigated by ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analyses (TGA) and powder X-ray diffraction (XRD) analysis. Approximately 1 cm thin slices were cut off one end of the paste bars after 91 days of hydration, before testing their compressive strength, and the slices were dried for 2 days at 40 ± 2 °C, then impregnated with epoxy, polished, and carbon coated for the scanning electron microscopy measurements.

2.2. Experimental Process

The ground tube samples have been analyzed by ^{29}Si NMR, TGA, and XRD. The solid-state ^{29}Si MAS NMR spectra were obtained on a Varian INOVA-400 (9.39 T) spectrometer using a homebuilt CP/MAS NMR probe for 7 mm outer diameter zirconia (PSZ) rotors, a spinning speed of ν_R = 6.0 kHz, single-pulse excitation with a pulse width of 3.0 μs for an rf field strength of $\gamma B_1/2\pi$ =40 kHz, a relaxation delay of 30 s, and 2816 scans. The ^{29}Si chemical shifts are referenced to neat tetramethylsilane (TMS). The deconvolutions of the ^{29}Si MAS spectra were performed with the Varian Vnmr software, using the same approach as recently employed for similar C-S-H samples [11].

TGA was performed with PerkinElmer STA 6000 simultaneous thermal analyzer. The samples were analyzed in the temperature range 35–850 °C at a heating rate of 20 °C per minute and with an argon flow of 65 mL per minute. The average sample mass was 20 mg.

The XRD diffractograms were acquired on a PANalytical CubiX PRO diffractometer for 2θ angles between 5° and 65° with scanning rates of 2.4 s per 0.02°.
A FEI ESEM XL30 scanning electron microscope was used for the acquisition of backscattered electron (BSE) micrographs and the analysis of selected areas with electron dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Image analysis (IA) was performed on the BSE micrographs with a trainable classifier plugin in the open-source image analysis program Fiji [12]. The classifier plugin was trained on a selected reference image with representative microstructures. The output was checked visually. The obtained image attributes from the reference image were applied to the other micrographs of the data set to quantify the inner (dense) and outer (less dense) C-S-H phases.

3. Results and discussion

The ^{29}Si NMR spectra (Figure 1a) show the expected changes in resonance intensities for C-S-H samples with different Ca/Si ratios. The resonance for the silicate end-groups ($Q^1 \approx$ -79 ppm) increases with increasing Ca/Si ratio, while the resonance of the paired silicate site ($Q^2_p \approx$ - 85 ppm) of the silicate chain structure increases with decreasing Ca/Si ratio. The bridging chain site ($Q^2_b \approx$ - 83 ppm) is most clearly observed for the lowest Ca/Si ratio for which the silicate chains contain the largest fraction of bridging sites. In addition, the spectra of the hydrated pastes show no resonances from the source of amorphous silica (roughly -90 to -120 ppm), which indicates the complete reaction of the silica source. Interestingly, the microstructure preserved the original shape of the silica source, as can be seen in Figure 1b, which is termed inner-product C-S-H in the following. This is confirmed by EDS analysis, which shows that the calcium content generally is slightly higher in the outer-product C-S-H as compared to the inner-product C-S-H. The BSE micrographs also reveal that the sizes of the inner product domains are in the range expected for the original silica particles (40 - 63 μm). Thus, the individual paste samples exhibit a microstructure with only minor variations in the chemical composition, but with regions of different densities. This is a good representation for cementitious binders, where C-S-H phases also form in regions originally occupied by cement particles and display higher densities than the C-S-H outside of former cement particles.

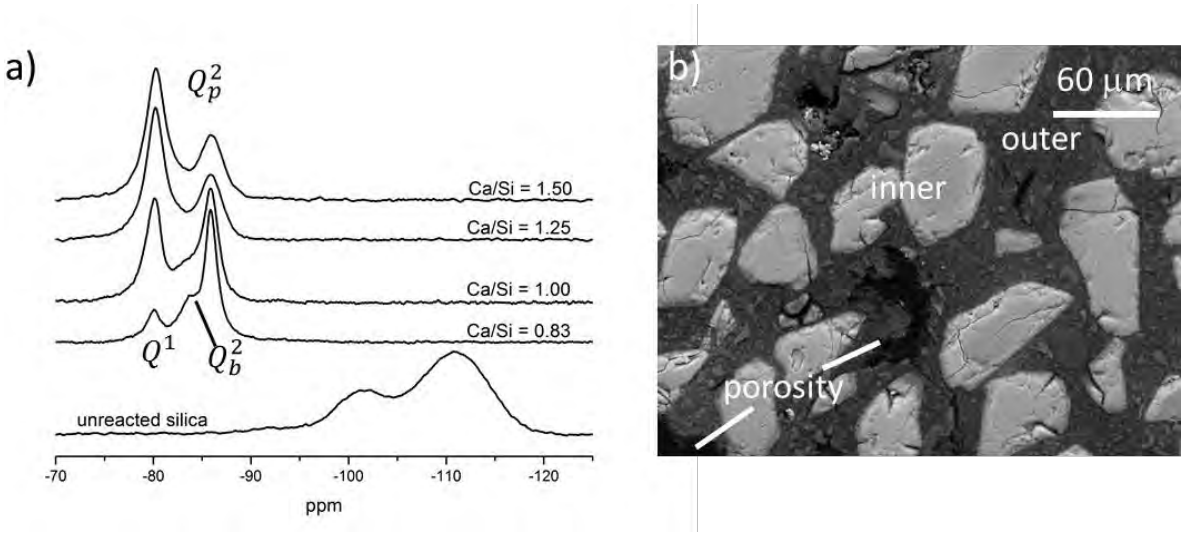


Fig.1: (a) ^{29}Si MAS NMR spectra for the four C-S-H pastes after 91 days of hydration and for the source of unreacted silica. (b) An example of a BSE micrograph of the polished cross section for the paste with Ca/Si ratio of 1.25.

The ^{29}Si NMR spectra of the C-S-H samples with Ca/Si ratios of 1.25 and 1.50 are very similar, which may reflect that all calcium ions have not been incorporated in the C-S-H phase with highest Ca/Si ratio, as observed for earlier C-S-H syntheses [11]. This is in accordance with the EDS analyses which show that the distribution of Ca/Si ratios in the inner products of the 1.25 and 1.50 pastes and the outer product of the 1.25 C-S-H are very similar. The Ca/Si ratio of the outer product of the Ca/Si ratio = 1.50 sample is significantly higher compared to the ratio for the inner product and this paste is the only one where such a distinction can be observed. The TGA and XRD data (Figure 2a and b) data reveal that the paste with the highest Ca/Si ratio is the only paste containing portlandite in significant amounts and small quantities of calcite according to the diffractogram in Figure 2b. The small quantity of calcite found in the 1.50 C-S-H may have formed from portlandite during sample preparation and measurements. The experimental data presented above demonstrate that both the original silica and portlandite have fully reacted for the pastes with the three lower Ca/Si ratios and that the investigated materials display the typical features of C-S-H phases for each technique.

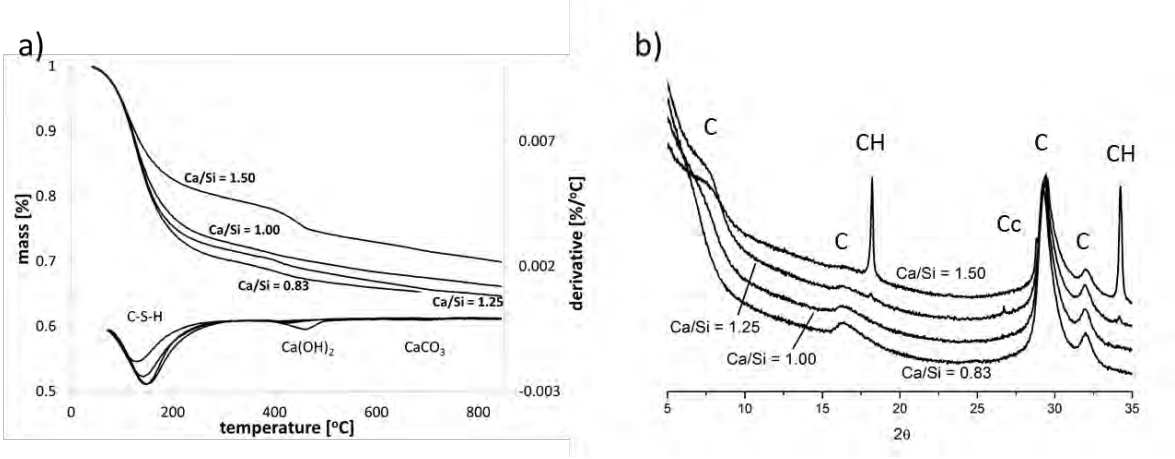


Fig.2: (a) TGA data and (b) XRD diffractograms after 91 days of curing. C = C-S-H, CH = portlandite, Cc = calcite.

The compressive strengths of the C-S-H pastes are generally rather small after 7 days of hydration (Figure 3a) and increases slightly with decreasing Ca/Si ratio. For all pastes, the compressive strength increases with increasing hydration time. However, the effect is relatively small for the C-S-H pastes with Ca/Si ratios of 1.25 and 1.50. The largest increase in strength is measured for the C-S-H with lowest Ca/Si ratio where it reaches a value which is more than double the strengths of the two C-S-H pastes with Ca/Si ratios of 1.25 and 1.50. This is remarkable because this blend required the largest amount of superplasticizer in order to obtain a workable paste, which resulted in the highest water/ binder mass ratio due to the volume-based mix design and the lower density of the silica source. Since the C-S-H is formed as dense (inner) and less dense (outer) C-S-H, the distribution between these microstructures could potentially affect the compressive strength of the pastes. The BSE micrographs have been segmented to verify that the fractions of inner and outer product correspond to the initial volume of the silica and portlandite. An example of the segmentation is displayed in Figure 3b and can be compared to the original image in Figure 1b.

Table 1 compares the calculated volume fractions for silica and portlandite for the four pastes, assuming a homogeneous distribution of water and superplasticizer between both fractions. The obtained fractions of inner and outer product from the segmented images (IA) for each paste are in good agreement with the volume fractions of silica and portlandite. These microstructural differences may have an influence on the small variations in early mechanical properties, but they cannot explain the differences in gain in strength during prolonged hydration since these variations in microstructure persist for the whole studied period of hydration.

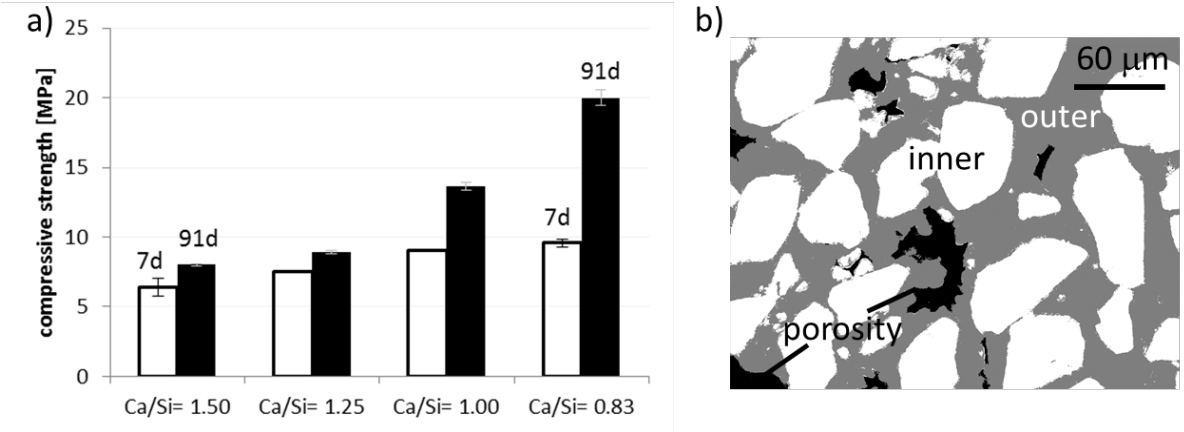


Fig.3: (a) Compressive strength after 7 and 91 days of hydration for the four C-S-H pastes with different Ca/Si ratios. (b) The segmented image, corresponding to the micrograph shown in Figure 1b, displaying the differentiation between the inner and outer product C-S-H, as well as the porosity.

Tab.1: Comparison of the observed (image analysis, IA) and expected (mix design) contents (in %) of inner
and outer C-S-H phases; the accuracy for IA approaches can be considered to be within a few percent.

Ca/Si	Vol.% silica	inner - IA	Vol.% $Ca(OH)_2$	outer - IA
0.83	60	60	40	40
1.00	56	58	44	42
1.25	50	54	50	46
1.50	46	47	54	53

The porosity has a strong influence on the compressive strength of cementitious materials. Unfortun-ately, the porosity could not be reliably measured by IA, because the samples shrank and cracked very differently during sample preparation for the analysis by electron microscopy. The Ca/Si = 0.83 paste cracked and fell apart into several parts during drying, while the paste with the highest Ca/Si ratio showed only a small degree of shrinkage and cracking. These observations may be related to the slightly higher water/binder ratio of the Ca/Si = 0.83 paste, which increases with the silica content from 0.63 to 0.68. Thus, the increase in compressive strength between 7 and 91 days must have its origin in other mechanisms than volumetric proportions between the hydrates. Other factors could be the aging or homogenization of the material during the ongoing hydration.

Correlations between the mean silicate chain lengths of the C-S-H phase ($\overline{CL}$) and the compressive strength have been reported earlier [13, 14]. However, the mean silicate chain lengths (Table 2) calculated with the intensities $I(Q)^n$ from the deconvolved ^{29}Si MAS NMR spectra by the equation $\overline{CL} = 2[I(Q^1) + I(Q^2_p) + I(Q^2_b)]/I(Q^1)$, show that this parameter increases with longer hydration times for the low Ca/Si pastes and decreases slightly for those with high Ca/Si ratios while all of them display some increase in compressive strength (Figure 3a). The mean silicate chain reflects

principally the Ca/Si ratio of the C-S-H phase [9,11,15,16] and thus, the small decrease in $\overline{CL}$ for the Ca/Si = 1.25 and 1.50 pastes may reflect that remains of calcium in the samples (*i.e.*, portlandite) are incorporated in the C-S-H structure during the aging of the samples. On contrary, the increase in $\overline{CL}$ for the Ca/Si = 0.83 and 1.00 samples with prolonged hydration is ascribed to a reorganization of the Si sites in the C-S-H phase, resulting in more ordered C-S-H structures. Thus, the mean silicate chain length is unlikely to be the key factor accounting for variations in compressive strengths, as $\overline{CL}$ primarily reflects the Ca/Si ratio. A change in $\overline{CL}$ should not affect the charge of the C-S-H surfaces and thereby the cohesion between C-S-H particles.

Tab.2: Mean silicate chain lengths ($\overline{CL}$) for the four C-S-H pastes after hydration for 7 and 91 days,
determined from the intensities of the Q^1, Q^2_p and Q^2_p resonances in the ^{29}Si MAS NMR spectra.

Ca/Si ratio	$\overline{CL}$ 7 days	$\overline{CL}$ 91 days
0.83	5.2	13.1
1.00	3.8	4.9
1.25	4.1	3.2
1.50	4.1	3.5

The presented data shows that the compressive strengths increase significantly with decreasing Ca/Si of the pastes. All analytical techniques suggest that the material can be described as C-S-H phases, which even have microstructural features that resemble the inner and outer product-like C-S-H domains found in hydrated cements. This result is not consistent with several modeling and theoretical investigations. However, it is the first time this type of data is presented for microstructures produced by hydration, contrary to experiments on leached or compacted C-S-H phases.

4. Conclusions

Model C-S-H phases have been synthesized from portlandite and silica in the form of paste bars that allowed a direct determination of compressive strengths without alteration of the formed microstructures. The samples were characterized by ^{29}Si NMR, TGA, XRD, electron microscopy, and tested mechanically to evaluate if the chemical composition of the binders has an influence on the compressive strength. The data present a clear increase of the compressive strength with a decreasing Ca/Si ratio for the C-S-H phases. This observation suggests that the use of large quantities of SCMs can be beneficial for the strength of cementitious binders, since the SCMs consume portlandite and result in C-S-H phases with lower Ca/Si ratios. The observed increase in

compressive strength cannot be correlated directly with the mean silicate length of the C-S-H phases, which principally reflects the Ca/Si ratio of the C-S-H.

Acknowledgements

We thank The Danish Strategic Research Council for financial support to the LowE-CEM project. The use of the facilities at the Instrument Centre for Solid-State NMR Spectroscopy, Department of Chemistry, Aarhus University, sponsored by the Danish Council for Independent Research Natural Sciences (FNU) and the Carlsberg Foundation, is acknowledged. FLSmidth R&D Centre Dania, Mariager, Denmark, is thanked for the use of their XRD diffractometer and Aalborg Portland A/S, Aalborg, Denmark, for access to their concrete laboratory The Electron Microscopy Center at Empa - Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology in Dübendorf, Switzerland, is acknowledged for the use of their FEI ESEM XL30 electron microscope.

References

[1] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, *Influence of limestone on the hydration of Portland cements*, Cement and Concrete Research, 38 (2008), pp. 848-860.

[2] K. De Weerdt, M.B. Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*, Cement and Concrete Research, 41 (2011), pp. 279-291.

[3] M. Steenberg, D. Herfort, S.L. Poulsen, J. Skibsted, J.S. Damtoft, *Composite cement based on Portland cement clinker, limestone and calcined clay*, in: A. Palomo, A. Zaragoza, J.C. López Agüi (Eds.) XIII ICCC International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain, 2011.

[4] W. Kunther, Z. Dai, S.F. Garzón, D. Herfort, J. Skibsted, *Thermodynamic modeling of Portland cement – metakaolin – limestone blends: potential factors affecting the strength performance*, in: D. Stephan, H. von Daake, G. Land (Eds.) 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials Berlin, 2013, pp. 117-120.

[5] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 1997.

[6] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, *Controlling the Cohesion of Cement Paste*, Langmuir, 21 (2005), pp. 9211-9221.

[7] G. Constantinides, F.-J. Ulm, *The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling*, Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp. 67-80.

[8] J.J. Kim, E.M. Foley, M.M. Reda Taha, *Nano-mechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate (C–S–H) with varying CaO/SiO_2 mixture ratios*, Cement and Concrete Composites, 36 (2013), pp. 65-70.

[9] I. Richardson, *Model structures for C-(A)-S-H(I)*, Acta Crystallographica Section B, 70 (2014), pp. 903-923.

[10] C. Labbez, I. Pochard, B. Jönsson, A. Nonat, *C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies*, Cement and Concrete Research, 41 (2011), pp. 161-168.

[11] T.F. Sevelsted, J. Skibsted, *Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, Cement and Concrete Research, 71 (2015), pp. 56-65.

[12] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, Nature Methods, 9 (2012), pp. 676-682.

[13] G. Parry-Jones, A.J. Al-Tayyib, S.U. Al-Dulaijan, A.I. Al-Mana, *^{29}Si MAS-NMR hydration and compressive strength study in cement paste*, Cement and Concrete Research, 19 (1989), pp. 228-234.

[14] S.U. Al-Dulaijan, A.-H.J. Al-Tayyib, M.M. Al-Zahrani, G. Parry-Jones, A.I. Al-Mana, *^{29}Si MAS-NMR study of hydrated cement paste and mortar made with and without silica fume*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (1995), pp. 342-346.

[15] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*, Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp. 1499-1519.

[16] J. Haas, A. Nonat, *From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling*, Cement and Concrete Research, 68 (2015), pp. 124-138.

Authors:

Wolfgang Kunther, kunther@chem.au.dk
Aarhus University, Department of Chemistry and
Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
Langelandsgade 140

DK-8000 Aarhus C, Denmark

Sergio Ferreiro, sergio.f.garzon@aalborgportland.com
Aalborg Portland A/S, Cementir Holding,

DK-9100 Aalborg, Denmark

Jørgen Skibsted, jskib@chem.au.dk
Aarhus University, Department of Chemistry and
Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
Langelandsgade 140

DK-8000 Aarhus C, Denmark

D. Zimmer[1,2], **K. Droll**[1], **M. Paul**[1]
[1] Wilhelm Dyckerhoff Institut, Wiesbaden
[2] Johannes Gutenberg Universität, Mainz

Einfluss von Additiven bei der Hüttensandmahlung auf die Frühfestigkeit und Hydratation von Hochofenzementen

1. Einleitung

Der Einsatz von Hüttensand in Zementen besitzt eine mehr als 120jährige Tradition und ist eine Möglichkeit, den CO_2-Ausstoß bei der Zementherstellung und damit auch im Betoneinsatz zu reduzieren. Daneben bieten sich zusätzlich auch technische Vorteile bei Einsatz von Betonen mit hüttensandhaltigen Zementen (Verarbeitbarkeit, Dauerhaftigkeit, usw.). Technische Nachteile in der Anwendung, z.B. die langsamere Hydratation, werden seit Jahrzehnten intensiv untersucht.
Ziel dieser Untersuchungen ist es, Möglichkeiten zu erforschen, Frühfestigkeiten hüttensandreicher Zemente durch eine mechanochemische Vorbehandlung der Hüttensande (getrennte Vermahlung unter Zugabe von Mahladditiven) zu steigern.

2. Versuchsdurchführung

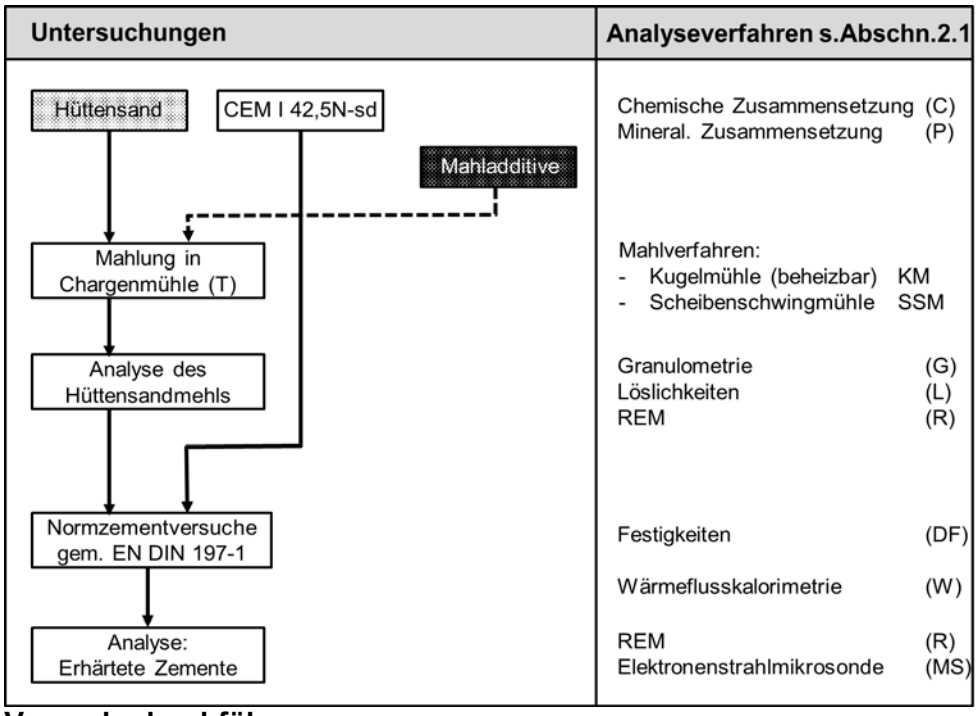


Abb.1: Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit einem Hüttensand (Fa. Thyssen/Werk Schwelgern) und einem Portlandzement CEM I 42,5 N – sd (Straßendeckenzement mit erniedrigtem Alkaligehalt) durchgeführt. Die Leistungsfähigkeit für die Hüttensandanregung wurde dabei an CEM III/A-Zementen ausgetestet, hergestellt aus einer hälftigen Mischung des gemahlenen Hüttensandes (mit oder ohne Mahladditive) und CEM I 42,5 R – sd.

2.1 Methoden und Analyseverfahren

- Mahlung mit beheizbarer 78,5 l-Chargenkugelmühle KM (Fa. Kunz-Stahlbau, Standardgattierung) und einer Scheibenschwingmühle SSM (Fa. Siebtechnik, Typ TS) = Hüttensandmehle HÜM

C Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenzanalyse (Bruker S4)

P Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung durch Röntgenbeugungsanalyse (Bruker D4 Endeavor) mit quantitativer Rietveldverfeinerung (TOPAS)

G Granulometrische Analyse / Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver
- Blaine-Verfahren gem. DIN EN 196-6
- Lasergranulometrie (Fa. Sympatec RODOS T4.1)
- BET (Fa. Micromeritics ASAP 2020)

L Lösungsversuche von Hüttensandmehl (auch modifiziert mit Natriumaluminat) und Referenz CEM III/A in entionisiertem Wasser und gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung nach 5, 10, 15 und 20 min (Lösungsmittel-Feststoff-Verhältnis: 2).
Die abgezogenen (pH-Werte), filtrierten und mit HCl stabilisierten Lösungen wurden nach geeigneten Verdünnungen mittels ICP-OES (Fa. SPECTRO, Typ SPECTROBLUE) auf ihre Gehalte an Si, Al, Ca und S untersucht.

DF Druckfestigkeiten N1, N2, N7 und N28 gemäß DIN EN 196-1 an gemischten Zementen HOZ CEM III/A = 50 % CEM I 42,5 N – sd + 50 % Hüttensandmehl

W Isotherme Wärmeflusskalorimetrie (Thermal-Activity Monitoring TAM, Fa. Thermometric 2277): w/z = 0,5

R Rasterelektronenmikroskopie (Fa. Leica-Cambridge, Stereoscan S360) an Streupräparaten oder Bruchstücken, mit Platin bedampft.

MS Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen (JEOL JXA-8200) an polierten Proben. Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und in Abhängigkeit ihrer mechanischen Härte individuell geschliffen, poliert und mit Kohlenstoff bedampft. Die Güte der Politur wurde dabei lichtmikroskopisch kontrolliert.

2.2 Ausgangsmaterialien

Tab.1: Chemische und mineralogische Zusammensetzungen der Ausgangsstoffe

a. Hüttensand

Oxide	RFA (M.%)
Na_2O	0,08
SiO_2	36,96
K_2O	0,40
TiO_2	0,70
Fe_2O_3	0,58
Al_2O_3	11,64
MgO	4,83
CaO	43,10
MnO	0,34
SO_3	0,20
Glühverl.	0,18
Gesamt	99,31
Glasgehalt (RDA): > 99 %	

b. Zement CEM I 42,5 N - sd

Oxide	RFA (M.%)
Na_2O	0,11
SiO_2	20,47
K_2O	0,75
TiO_2	0,21
Fe_2O_3	2,92
Al_2O_3	4,86
MgO	2,21
CaO	63,04
SO_3	3,02
Glühverl.	2,76
Gesamt	100,35

Phasen	RDA (M.%)
C_3S	64,3
C_2S	10,5
$C_3A_{kub.}$	2,0
$C_3A_{orth.}$	3,8
C_4AF	8,3
Periklas	0,9
Arkanit	0,6
Dihydrat	0,8
Halbhydrat	2,2
Anhydrit	3,4
Calcit	2,5
Quarz	0,5
Freikalk	0,2

Tab.2: Verwendete Mahladditive

Wirkungsgruppe	Additiv	Chem. Formel	Gehalte %	Bezeich-nung
Sulfatische Additive	Anhydrit	$CaSO_4$	5,6	An1
	Anhydrit + Natriumsulfat	Na_2SO_4	5,6 + 2	An2
Sulfatische Additive mit Al-Gehalt	Aluminiumkaliumsulfat-Dodecahydrat	$KAl(SO_4)_2 \bullet 12H_2O$	1; 3	KAl1/KAl3
	Calciumsulfoaluminatcement	$C_4A_3\underline{S}$	3	CSA3
Natriumaluminat	Natriumaluminat (entwässert)	$NaAlO_2$	0,5; 2	NaAl0,5/2
Erdalkali-Hydroxide	Calciumhydroxid	$Ca(OH)_2$	2	Ca2
	Magnesiumhydroxid	$Mg(OH)_2$	3	Mg3
Organische Additive	Triethanolamin (TEA)	$C_6H_{15}NO_3$	0,03; 0,1	TEA0,03/0,1
	Polyethylenglycol	C_2H_4O	0,03	PEG0,03

3. Untersuchungsergebnisse und deren Diskussion

Der Einfluss der Granulometrie der Hüttensandkomponente auf die Hydratation wurde an CEM III/A-Bindemittelmischungen (= 50 % Hüttensandmehl (mit und ohne Mahladditive) + 50 % CEM I 42,5 N – sd) bewertet:

- Festigkeitsentwicklung in Anlehnung an DIN EN 196-1: N1, N7 und ggf. N28
- Isotherme Wärmeflusskalorimetrie
- Lösungsversuche
- Gefügeuntersuchungen mit Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahl-Mikrosonde

Tab.3: Hüttensandmehle (ohne Additive)

Bezeichnung HÜM	Mahlmethode Hüttensand	Mahlfeinheit (m²/g)			
		Blaine	Lasergran.	BET	
HÜM3	KM 60 min/120°C	0,363	0,458	0,8	= Referenz
HÜM8	SSM 30 sec	0,319	0,420	0,7	
HÜM1	KM 30 min	0,187	0,205	0,5	
HÜM5	SSM 120 sec	0,171	0,204	0,4	

3.1 Festigkeitsentwicklung an CEM III/A-Zementen

In Abb.2 ist die Abhängigkeit der Festigkeit von der Mahlfeinheit des Hüttensandmehls (aus Lasergranulometrie) für die unterschiedlichen Hydratationszeiten dargestellt. Mit den ermittelten Korrelationen können später die aus der Mahlfeinheit resultierenden Festigkeiten berechnet und der chemische Einfluss der Mahladditive auf die Hydratation isoliert werden.

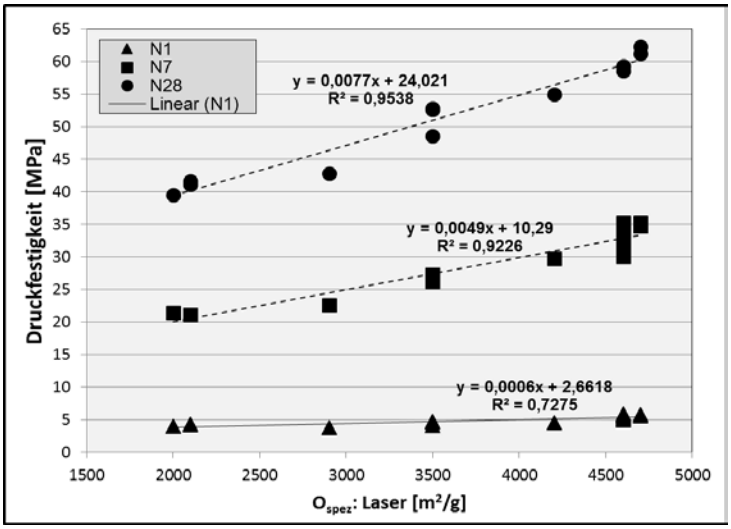


Abb.2: Festigkeitsentwicklung CEM III/A-Zemente (Mischzement) in Abhängigkeit der Hüttensandfeinheit (Lasergranulometrie) ohne Mahladditive

Die Mahlung der Hüttensande mit Additiven erfolgte 60 min in einer Kugelmühle bei 120°C. In Abb.3 ist erkennbar, dass die Zumahlung von Additiven mit Ausnahme von 2 % Natriumaluminat zu keiner signifikanten Erhöhung der Frühfestigkeit führt und die Festigkeitsentwicklung allein aus der Feinheit des Hüttensands resultiert.
Die Zugabe von 2 % Natriumaluminat führt zu Frühfestigkeitssteigerungen von 49 % nach 1 Tag, 44 % nach 2 Tagen und 20 % nach 7 Tagen. Dabei verkürzen sich die Erstarrenszeiten dieses Zements.

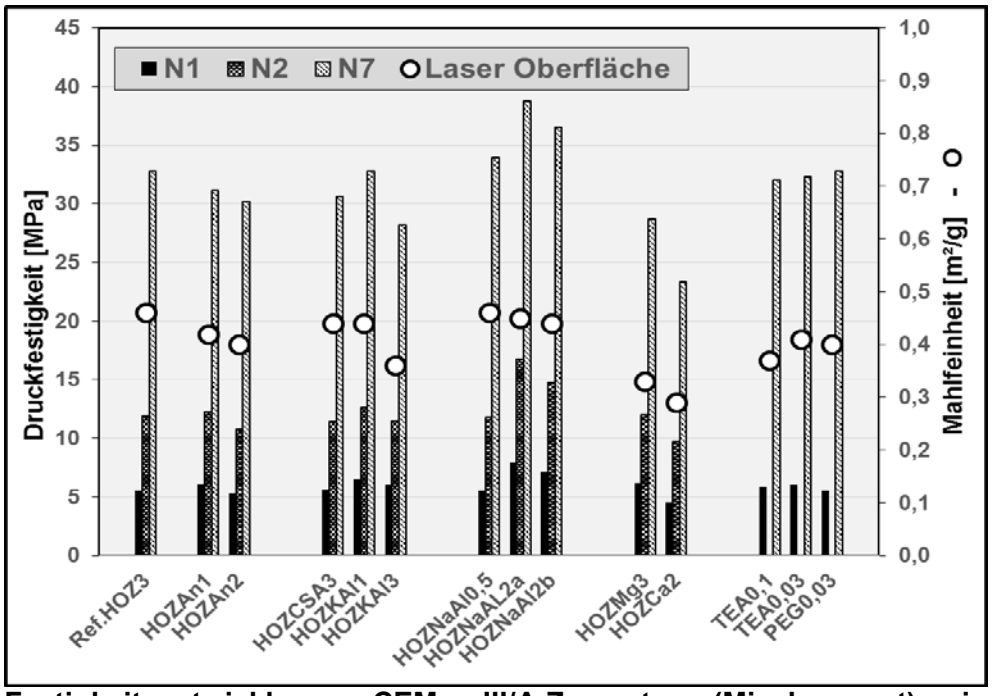


Abb.3: Festigkeitsentwicklung CEM III/A-Zemente (Mischzement) in Abhängigkeit der Hüttensandfeinheit O (mit Mahladditiven)

3.2 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Parallel zu den Festigkeitsuntersuchungen wurden an aus dem Portlandzement und den Portlandzement-Hüttensand-Mischungen hergestellten Zementleimen kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. – Siehe Abb.4 (ohne Mahladditive), Abb.5 (mit Mahladditive).

Nach Pratt et al. (1983) lässt sich das Spektrum für den CEM I 42,5 N – sd (schwarz) in die unterschiedlichen Peaks 1-4 zuordnen:

(1) Erste Reaktion von C_3A mit Sulfatträger
(2) C_3S-Reaktion zu $Ca(OH)_2$ + CSH-Phase
(3) Restliches C_3A mit Sulfatträger
(4) C_4AF-Reaktion, die unter Zusatz von Hüttensand zu früheren Zeitpunkten verschoben wird. – Im vorliegenden Portlandzement nicht detektierbar.

In den CEM III/A-Bindemittelmischungen reagiert nur 50% Portlandzementanteil; d.h. die Wärmeentwicklung des Portlandzementklinkers reduziert sich entsprechend. Zusätzlich tritt zu einem späteren Zeitpunkt Peak 4 auf, der sich in Abhängigkeit von der Feinheit der Hüttensande zu früheren Zeitpunkten verschiebt.

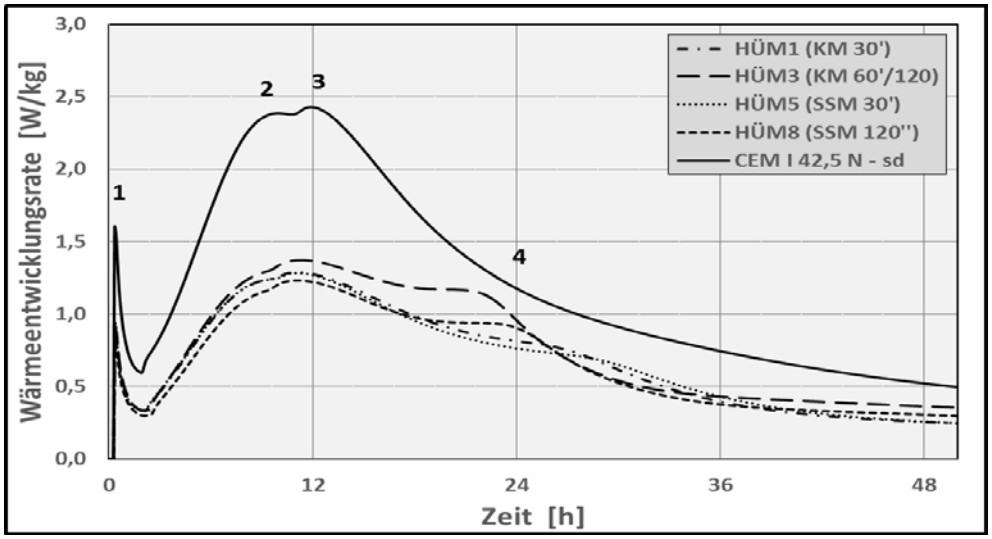


Abb.4: Isotherme Wärmeentwicklung CEM III/A-Zemente in Abhängigkeit der Hüttensandfeinheit (ohne Mahladditive)

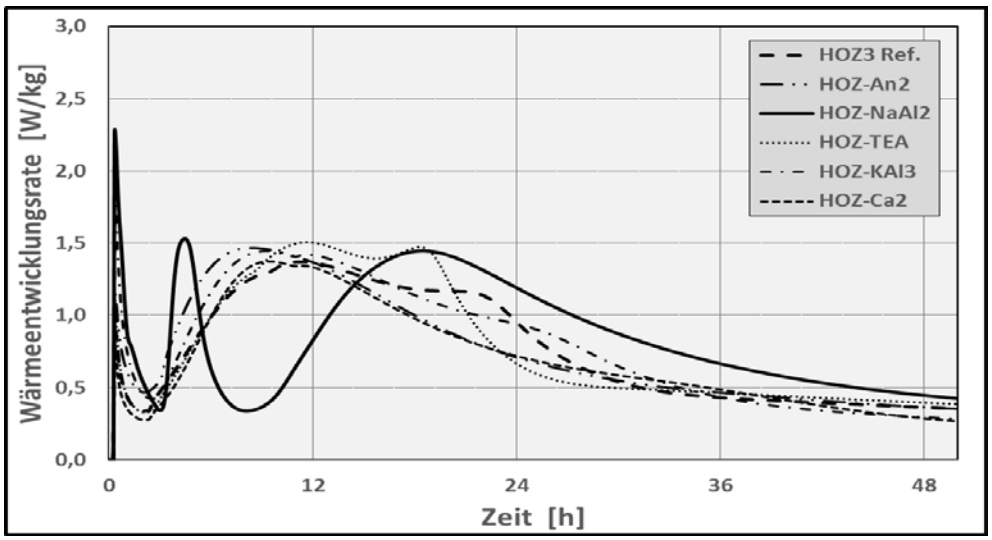


Abb.5: Isotherme Wärmeentwicklung CEM III/A-Zemente in Abhängigkeit der Mahladditive

Die Ergebnisse der isothermen Wärmeflusskalorimetrie der Hochofenzemente mit modifizierten Hüttensandmehlen (s. Abb.5) zeigen mit zwei Ausnahmen, dass sich lediglich der 4. Peak signifikant verschiebt, was sich jedoch gut mit den Feinheiten der zugehörigen Hüttensandmehle erklären lässt. Diese Zumahlungen bewirken aber auch eine Verschiebungen der Peaks 2 und 3 zu früheren Zeitpunkten mit erhöhten Wärmeentwicklungsraten und das Abflachen des 4. Peaks.
Das Diagramm des CEM III-Zements mit Hüttensandmehl und Triethanolamin ist dem Referenzzement sehr ähnlich, zeigt aber eine Verschiebung des 4. Peaks zu früherem Zeitpunkt mit erhöhter Wärmeentwicklungsrate.

Lediglich die Zumahlung von 2 % Natriumaluminat beeinflusst das Hydratations-verhalten des Hochofenzementsystems deutlich. Natriumaluminat führt zu deutlich höheren Wärmeentwicklungsraten zu einem frühen Zeitpunkt (Peak 1 und 2), welche

als das Resultat beschleunigter und verstärkter C-A-H- und AFt/AFm-Phasenbildung interpretiert werden können (Xu, 2005).
Die Summe der entwickelten Wärme nach 24 Stunden des HOZ-NaAl2 gleicht der des Referenzhochofenzements HOZ3. Die erhöhte Festigkeit des Additivsystems ist somit nicht auf eine Hydratationsbeschleunigung der Hüttensandkomponente zurückzuführen, sondern vielmehr auf Veränderungen der Phasenbildung aus dem Zementklinker.

3.3 Lösungsversuche

Die Lösungsversuche (im Verhältnis Feststoff : wässrige Lösung = 2) wurden durchgeführt, um Hinweise auf veränderte Lösungseffekte an mahlungsaktivierten Hüttensandoberflächen im frühen Status zu erhalten.

Tab.4: Lösungsversuche

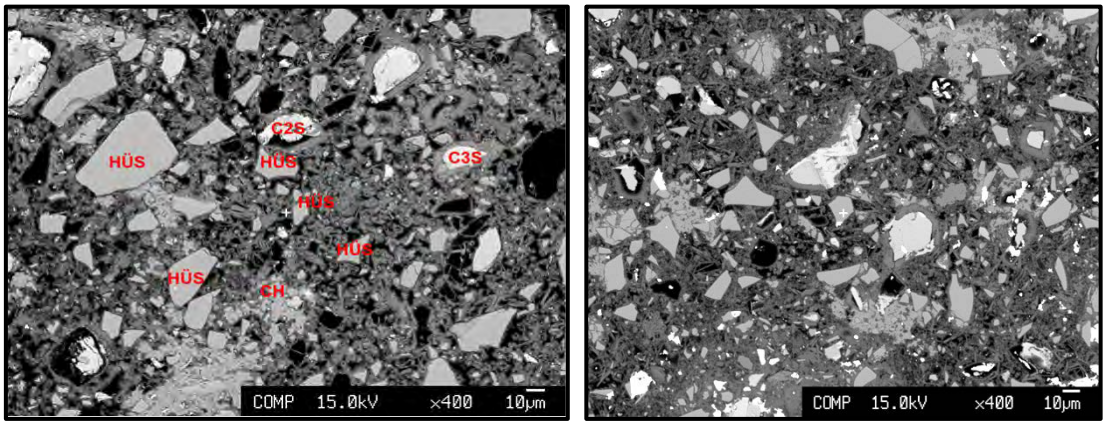
Proben	Eluat	Konzentration im Eluat nach 5 / 20 bzw. (1 / 15) min				
		Si	Ca	Al	S [SO_3]	pH
HÜM3 (Referenz)	**Wasser**	11,5/13,4	77/93	<2/<2	33,5/38,1 [84/95[	11,2/11,4
HÜM-NaAl2	**Wasser**	2,5/4,3	28/9	NaAlO3 >2000	39,5/46,4 [99/116[	11,8/11,9
HÜM3	**$Ca(OH)_2$-L. Ca:882ppm**	1,2/1,4	672/642	1,6/0,5	24,1/22,6 [60/65]	12,4/12,4
HÜM-NaAl2	**$Ca(OH)_2$-L. Ca:882ppm**	1,9/1,8	43/35	NaAlO3 >2000	31/34 [77,5/85]	12,1/12,1
HOZ3 (Referenz)	**Wasser**	(0,5/1,0)	(1470/1261)	(0,7/0,6)	(856/604)	(12,6/13,1)
HOZ-NaAl2	**Wasser**	(1,7/7,4)	(45,2/18,0)	(529/144)	(555/327)	(12,4/12,6)

- Die höchste Löslichkeit von Hüttensand erfolgt in entionisiertem Wasser.
- Das Vorhandensein von Calcium-Ionen z.B. durch Verwendung von $Ca(OH)_2$-Lösungen bzw. die Anfangshydratation von Zementen reduziert die Hüttensandlöslichkeit (niedrigere Si- und Al-Gehalte) deutlich.
- Die Zumahlung von 2 % Natriumaluminat bei der Hüttensandmahlung bewirkt eine starke Reduktion der Calcium- und Sulfatkonzentrationen, sowohl im zugehörigen Hochofenzementsystem als auch in einer reinen $Ca(OH)_2$-Lösung, was sich auf eine schnelle Bildung von AFt/AFm- und C-A-H-Phasen zurückführen lässt.

3.4 Gefügeentwicklung bei Hydratation

Die Gefügeentwicklung des Referenzhochofenzements HOZ3 und des mit Natriumaluminat modifizierten Hochofenzements HOZ-NaAl2 wurde rasterelektronenmikroskopisch und mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Dabei ging es vor Allem um die Entwicklung des Gefüges, durch das eine erhöhte Frühfestigkeitsentwicklung resultiert.

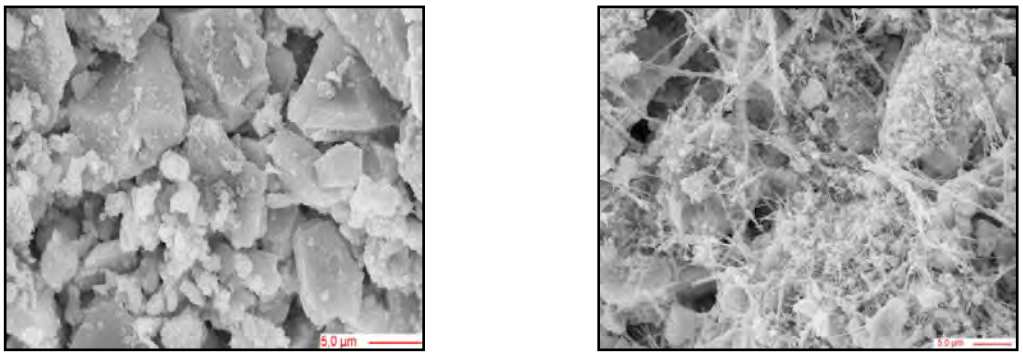
Nach 7-tägiger Hydratation sind die Portlandzementklinker bereits weitgehend hydratisiert; die Hüttensandkörner liegen überwiegend unverändert in der Matrix (s. Abb.6). Das Gefüge selbst ist noch offenporig. Im HOZ-NaAl2-System ist die Porosität des Zementsteingefüges nach 7 Tagen deutlich niedriger durch das Hineinwachsen von faserigen AFt-Phasen aus der Reaktion des Sulfatträgers mit schnell in Lösung gehendem Natriumaluminat.



a. HOZ3 nach 7-täg.Hydratation (400x) b. HOZ-NaAl2 nach 7-täg.Hydr. (400x)

Abb.6: Gefügeentwicklung CEM III/A - Rückstreuelektronenbilder (MS) des Hochofenzementleims (Anschliffe)

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (s. Abb.7) an getrockneten Präparaten aus den Lösungsversuchen unterstützen diese Aussagen: In den Standard-HOZ3-Proben sind nach 15 Minuten nur weitgehend unreagierte Hüttensand- und Portlandzementkörner zu erkennen. Der Natriumaluminat-aktivierte Hochofenzement zeigt dagegen ein Geflecht aus AFt-Fasern.



a. HOZ3 b. HOZ-NaAl2

Abb.7: REM-Bilder getrockneter Filterkuchen nach 15-minütiger Hydratation

Der modifizierte Hüttensand HÜM-NaAl2 zeigt im $Ca(OH)_2$-Lösungssystem dagegen keine faserige AFt-Kristallisation sondern das Wachstum von kartenhausähnlichen CAH-Agglomeraten (s. Abb.8). Derartige Phasen können neben AFt-Phasen auch bei „untersulfatisieren“ Hochofenzementen mit natrium-aluminat-angeregten Hüttensandmehlen auftreten, wie es Xu (2005) für die Wirkung von Spritzbetonbeschleunigern von Portlandzementen beschrieben hat.

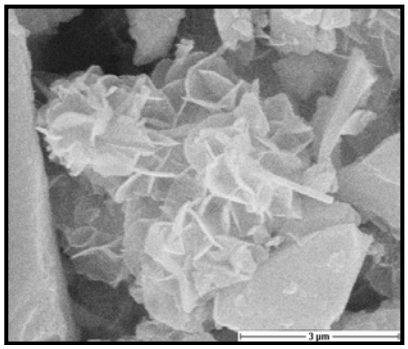


Abb.8: Hydratationsprodukte im Filterkuchen der Probe NaAl2 nach 15-minütiger Suspension im Lösungssystem $Ca(OH)_2$ - REM

Die Gefügeuntersuchungen lassen folgende grundsätzlichen Aussagen zu:

- Hüttensandkörner hydratisieren nur langsam. Auch durch eine Oberflächenaktivierung bei der Mahlung lässt sich diese Reaktion mit den verwendeten Additiven nicht beschleunigen.
- Die beim Einsatz von Natriumaluminat als Mahladditiv festgestellte erhöhte Frühfestigkeit ist auf eine Anregung der Portlandzementklinkerkomponente unter Bildung von AFt- ggf. auch CAH-Phasen zurückzuführen.

4. Zusammenfassung und Resümee

Für die Untersuchung einer mechanochemischen Anregung von Hüttensand wurde der Einfluss von insgesamt 9 verschiedenen Mahl-Additiven auf die Hydratation und Normmörteldruckfestigkeit von Hochofenzement im frühen Alter untersucht.

- Eine verbesserte Mahlbarkeit der Hüttensande durch die eingesetzten Additive wurde nicht festgestellt. Manche Additive, z.B. Erdalkalihydroxide, wirken sich nachteilig auf die Mahlfeinheit der zugehörigen Hüttensandmehle aus.
- Durch die gemeinsame Vermahlung der Hüttensande mit den Additiven konnte durch intensiven Kontakt eine durchgängige Oberflächenbelegung erreicht werden.
- Die gemeinsame Vermahlung von Hüttensand mit allen 9 Additiven hatte keinen feststellbaren beschleunigenden (chemischen) Einfluss auf den Hydratationsfortschritt der Hüttensandkomponente im gemischten Referenzzement CEM III/A.
- Eine gemeinsame Vermahlung des Hüttensandes mit Natriumaluminat verändert bzw. beschleunigt die Hydratation der Portlandzementkomponente und retardiert die Hüttensandhydratation. Dadurch entsteht ein verändertes Hochofenzementgefüge mit erhöhten Normdruckfestigkeiten im frühen Alter (1d: 49 %, 2: 44 %, 7d: 20 %).

Hüttensand stellt aufgrund seines Reaktionsverhaltens in einem $Ca(OH)_2$- bzw. Portlandzementklinker-aktivierten Bindersystem eine schwer zu beeinflussenden Komponente dar. Es konnte durch gemeinsame Vermahlung mit an sich das Hüttensandglas lösenden Additiven keine mechanochemische Anregung und somit keine Beschleunigung der Hydratation festgestellt werden.

Literatur

DIN EN 196-1 (2005). *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit.*

Pratt, P. L., Ghose, A., Skalny, J. & Hewlett, P. C. (1983). *Electron Microscope Studies of Portland Cement Microstructures during Setting and Hardening*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Science 310 , 93-103

Xu, Q. (2005). *Chemische Wirkung von Erstarrungsbeschleunigern auf die frühe Hydratation des Portlandzements.* Göttingen: Cuvillier Verlag

Zimmer D. (2014) *Einfluss von Additiven bei der Hüttensandmahlung auf die Frühfestigkeit und Hydratation von Hochofenzementen* Masterarbeit Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Ansprechpartner/Autoren:

Dominik Zimmer	Dr. Klaus Droll	Dr. Marcus Paul
Institut für Geowissenschaften	Prunkgasse 45	Wilhelm Dyckerhoff Institut
Johannes Gutenberg-Universität Mainz	55126 Mainz	Dyckerhoff GmbH Dyckerhoffstraße 7 65203 Wiesbaden
dominik.zimmer.89@web.de	k.droll@outlook.com	marcus.paul@dyckerhoff.com

Christiane Rößler, Bernd Möser, Horst-Michael Ludwig

Characterization of cement microstructure by calculation of phase distribution maps from SEM-EDX mappings

1. Introduction

Characterization of native cement hydrates is one of the main challenges towards a complete understanding of hydration processes. Analytical electron microscopy is one of the promising methods to identify cement hydrates by using imaging, spectroscopic and diffraction information. In the present study results of high resolution Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging and Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy are combined. EDX elemental distribution maps are combined to calculate phase distribution maps of hydrated cement.
Results are shown for 28 d hydrated plain Portland cement and cement containing ground granulated blast furnace slag (GGFBS). Results show that phase maps deliver new insights into distribution and presence or absence of phases. Especially hydration products such as C-S-H, C-A-S-H, C-A-M-S-H, AFm and Aft phases can be differentiated if they are present in clusters exceeding a diameter of approx. 2 µm at the given mapping resolution.
For increasing GGBFS content (from plain CEM I to CEM III / B) it is shown that the C-S-H phases surrounding alite and belite clinker phases are replaced by C-A-S-H phases. This indicates that already after 28 d of hydration due to the presence of GGBFS the hydrate composition is significantly changed. Further excess of aluminium is indicated by the presence of AFm phases in CEM III / A and B.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

CEM I 42.5 R and lab prepared mixtures of this cement with 36 (CEM III/A) respectively 66 (CEM III/B) wt.-% ground granulated blast furnace slag (GGBFS) were used for hydration investigations. Chemical composition of CEM I 42.5 R and GGBFS are given as follows (wt.-%): CEM I 42.5 R (GGBFS) CaO 63.5, (41.1), SiO2 20.0, (35.4), Al2O3 4.4, (11.8), Fe2O3 2.4, (0.7), MgO 1.5, (7.4), MnO 0.0, (0.3), TiO2 0.2, (1.15), K2O 1.3, (0.5), Na2O 0.3, (0.2), SO3 3.7, (0.6), S (1.3). Specific surface area of CEM I 42.5 R and GGBFS were determined by Blaine method (i.e. 460 and 400 m2/kg). Cement and GGBFS have been homogenized in a TURBULA mixer (WAB AG, Switzerland). For hydration investigation cementitious material and water have been mixed (w/c 0.5) and stored at room temperature in sealed plastic containers. Hydration has been stopped by cutting/fracturing samples and immersing them for 6 hours in 2-propanol to remove residual water. For drying samples were placed in vacuum or at 35 °C for approximately 12 h.

Table 1 : Composition of binders

Sample	CEM I 42.5 R [wt.-%]	GGBFS [wt.-%]	CH [wt.-%]	w/s
CEM I 42.5 R	100	-	-	0.5
CEM III/A	64	36	-	0.5
CEM III/B	34	66	-	0.5

2.2. Methods

In the present investigation SEM-imaging (detection of backscattered and secondary electrons, BSE/SE) with EDX mapping is combined. Following to the traditional EDX elemental mapping phase maps are calculated.

It is known that for EDX spectroscopy in dependence of the element analyzed, a certain excitation voltage (i.e. approx. 2-3 times the excitation voltage of the X-ray emission line) is needed for quantitative analysis. Thus for analysis of calcium (main component of Portland cement and hydrates thereof) a minimum excitation energy of 11.09 keV is needed (Kα energy = 3.691 keV). As any analytical method the SEM-EDX is limited by resolution of the method with respect to the size of phases being analyzed. As already published by previous studies, the nanoscaled nature of cement hydration products, makes it difficult to analyze single phases by SEM-EDX (Wong & Buenfeld [1], Richardson & Groves [2], Möser [3]). Computed excitation volumes for theoretical composition and density of C-S-H, ettringite and portlandite reveal that for the necessary minimum accelerating voltage of 11-12 keV the emitted X-rays emerge from a volume of approximately 0.5 μm^3 (calculated by software Flight-E Version 3.1-E, EDAX/Ametek, 0.5 µm radius, Figs. 3A&B). This volume can be even larger, if porosity is increased and thus embedding resin is contained in the analyzed area, lowering the average sample density (compare porosity of three circles in Fig. 3A). Thus using an accelerating voltage of 12 kV is clearly a compromise towards the small size of cement hydrates but introduces a deficiency regarding quantification of heavier elements. For elements up to Kα energy of 6 keV (i.e. Ti, Cr, Mn) the applied 12 keV acceleration voltage is still sufficient to get a quantitative measure. For analysis of iron and zinc (Kα energy exceeding 6 keV) also L-level X-ray emission lines were used for quantification of EDX spectra.

Thus it is clear that combination of required acceleration voltage, nanoscaled size and intermixing of cement hydrate phases SEM-EDX resolution on bulk samples is insufficient to reveal composition of for example single C-S-H phases. Because this is a known fact previous studies analyzed many single spots in order to find the approximate true mean value [4]. This approach leads to large scatter of results.

A scanning electron microscope of type Nova NanoSEM 230 (FEI) equipped with a field emission gun (Shottky emitter) and various detectors for imaging (secondary electron (SE) detectors, backscattered electron detectors, (BSE)) and analysis (EDX-Silicon Drift Detector, EDAX/Ametek Pegasus XM4 with Genesis 6.35 software) were used for investigation.

All SE-imaging on fractured surfaces was done at high vacuum and low accelerating voltage (2 kV) thus no electric coating was necessary. Under high vacuum conditions the through the lens detector (TLD) used for imaging of secondary electrons (SE). Polished sample surfaces were coated with nanometer layer of carbon and used for backscattered electron (BSE) imaging and EDX mapping.

For SEM-EDX mappings samples were embedded in epoxy resin and mechanically polished with diamond slurry up to 1 µm. Electrical coating of a few nanometers of carbon was applied on polished surfaces. The following EDX mapping conditions have been applied: acceleration voltage 12.0 kV, approximately 9000 cps, 512x400 pixel mapping resolution (approx. 0.16 and 0.63 µm/pixel depending on mapped area), dead time of EDX detector was always below 30 %. The number of 9000 cps is deliberately set low (i.e. up to 100000 cps is possible) by choosing a medium beam current (approx. 1 nA) for the applied 12 keV accelerating voltage. This was done to limit the sample (especially cement hydrate) detoriation under electron bombardment. To get a high total count number for one mapping 256 frames were recorded. This lead to a total mapping time of 13.7 hours and a total count number of approx. 440 million counts per

map. The benefit of using longer mapping period is that the accumulation of charge and interaction with the sample is limited. The standard area mapped was 0.082 mm^2. Quantification of EDX spectra was carried out without standards. Software Genesis 6.35 (EDAX/Ametek) was used to quantify EDX spectra by peak deconvolution (applying ZAF and background correction).

Phase analysis on EDX mappings was carried out with software package Genesis 6.35 (EDAX/Ametek). The principal workflow of phase analysis consists of: 1. Acquiring of EDX elemental mapping of the sample, 2. Quali- and quantitative analyses of EDX spectra, 3. Definition of phases of interest by using an EDX library for pure phases or by defining manually phases of interest, 4. Setting up match parameters (based of Chi square goodness of fit and by setting up pixel size for summed up EDX spectra), 5. Assigning a phase to each pixel, summing up of identified pixels to larger areas (computing phase maps). The current study uses Software package Genesis 6.35 (EDAX/Ametek). The applied setup of matching parameters averaged spectra of an area of 3x4 EDX pixels. This leads at the applied standard magnification to a phase map resolution of 1 µm (i.e. lowest resolution applied in the current study). The allowed variability for phase composition was set to 90% for the applied Chi square fit. Phase maps were obtained by comparing average spectra of the defined EDX pixel size (i.e. sum of 3x4 pixels in present case) with surrounding EDX spectra. If a certain fit (90 % Chi square) of spectra is detected the analysed pixels are combined and coloured in one colour. In a first run an automated phase cluster analysis was carried out to check which phases can be differentiated. The obtained phases were validated by manually checking the composition of the phases found on the samples against the phase composition found in the cluster analysis. In this way, we assured that the mean phase composition was as close as possible to an expected cementitious phase. Determined average phase compositions were saved in a phase library and applied to all investigated samples. Still due to the definition of the ChiSquare fit a certain deviation of phase composition from predefined phase composition is allowed. Because the software Genesis 6.35 offers at maximum only seven different phase colours (see Figs. 1A) porosity is not differentiated yet and also in GGBFS containing samples alite and belite is not differentiated.

By comparing phase maps with BSE images it becomes obvious that identification of alite, belite and portlandite as shown by phase maps matches quite well with areas indicated in BSE grey value images. In addition hydration products can be differentiated by phase mapping showing also areas where C-S-H (yellow colour in Fig. 1A), CH (red colour in Fig. 1A) and AFm only (magenta colour in Fig. 1A) occur. As shown in Fig. 3B hydration products such as ettringite, AFm, CH and C-S-H also intergrow on a submicron scale. Because on polished sections these phases cannot be resolved separately they are defined as matrix phase (grey colour in Fig. 1). This matrix phases also contains porosity. Phase maps also provide a better differentiation of aluminate and silicate clinker phases (blue, cyan and green colour in Fig. 1A).

3. Results and Discussions

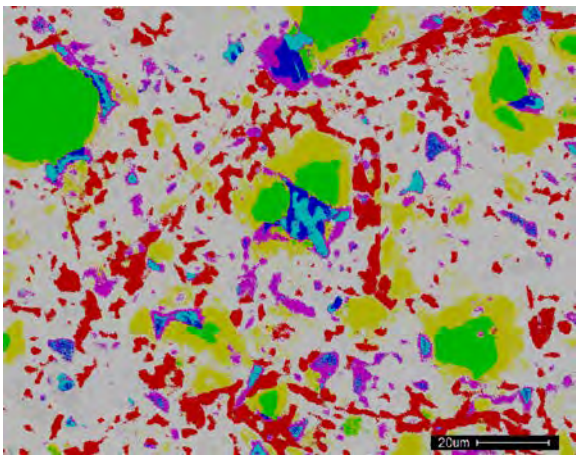


Fig. 1A: EDX phase map of 28 d hydrated CEM I. Color index[1]: green – alite and belite, cyan - ferrite, red - CH, yellow - C-S-H, blue - aluminate, grey - matrix, magenta - AFm.

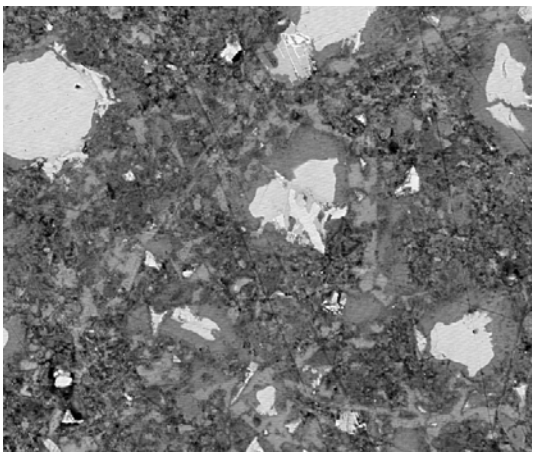


Fig 1B: SEM-BSE image of phase map in Fig 1A.

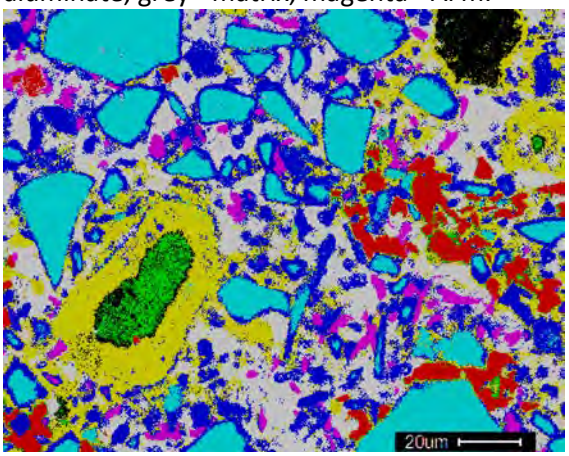


Fig. 2A: EDX phase map of 28 d hydrated CEM III /B. Color index: green – alite, cyan –GGBFS, red - CH, yellow - C-S-H, blue - C-A-M-S-H, grey - matrix, magenta – AFm, black - belite.

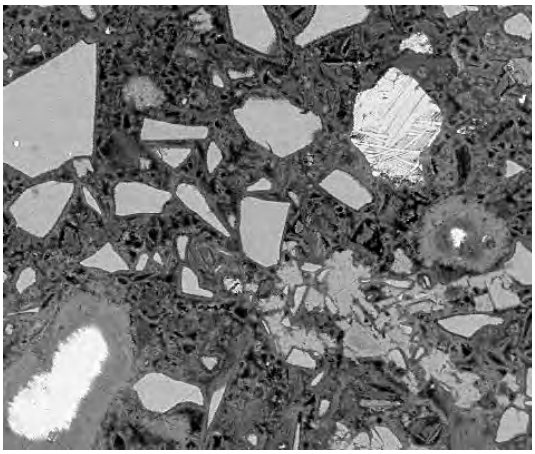


Fig 2B: SEM-BSE image of phase map in Fig 2A.

[1] Color images can be viewed on ibausil proceedings on CD ROM

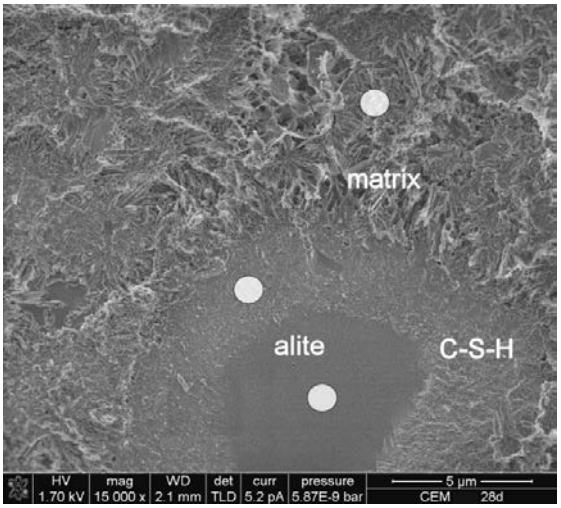


Fig. 3A CEM I hydrated for 28 d. Circles indicate analyzed area of EDX analysis at 12 kV accelerating voltage.

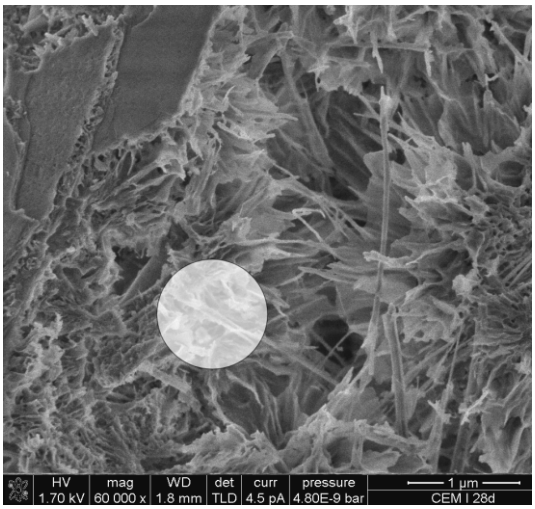


Fig. 3B: Circle size indicates that EDX analysis always contains contributions from all phases (i.e. C-S-H, AFm/AFt, CH).

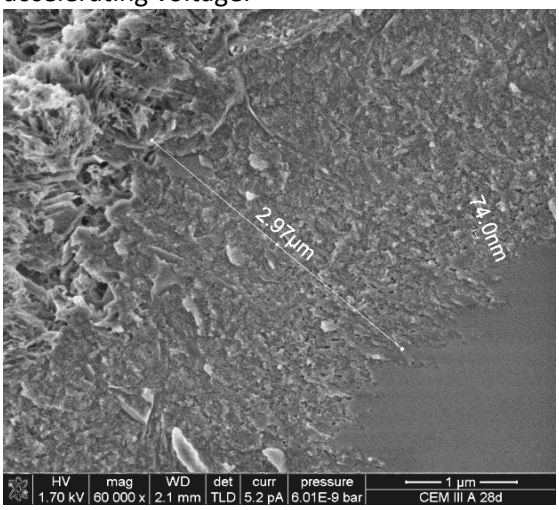


Fig. 4A: Dense C-S-H rim around alite (CEM I 42.5 R, 28 d hydrated).

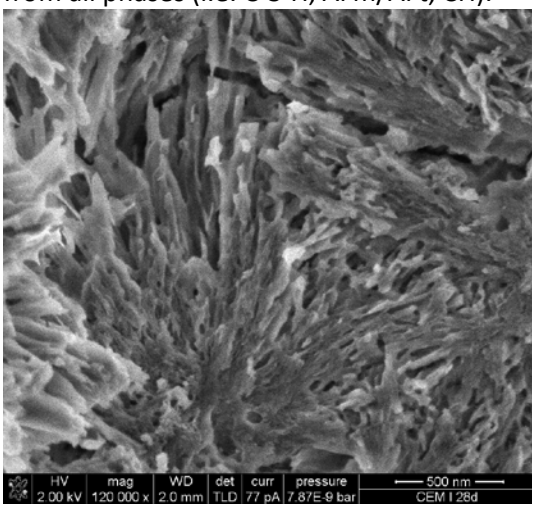


Fig. 4B: Radial growing fibrous C-S-H in CEM I 42.5 R (28d).

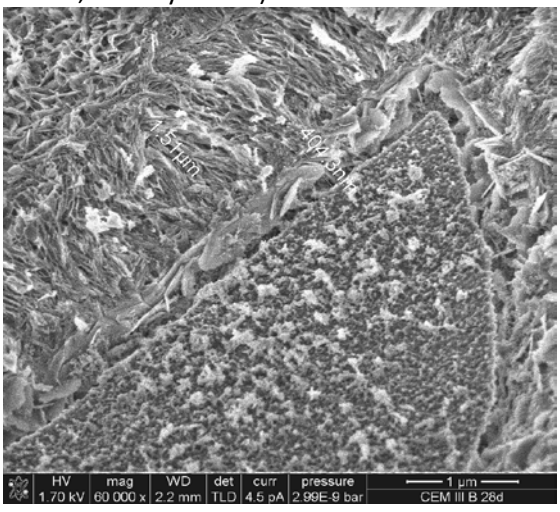


Fig. 5A: GGBS particles surrounded by hydrate phases in CEM III/B, 28 d hydrated.

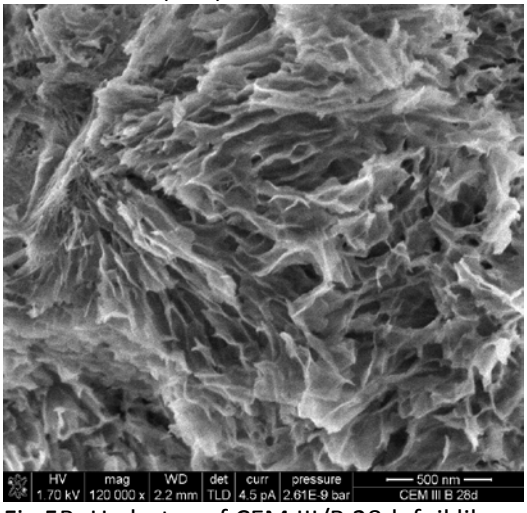


Fig 5B: Hydrates of CEM III/B 28d: foil like C-A-S-H phases.

Comparing BSE images and phase maps of reference cement (CEM I 42.5 R) hydrated for 28 d it becomes obvious that phase maps - as shown in Figs. 1A- allow a clear distinction between four hydrate phases (i.e. C-S-H surrounding silicate clinker, CH, AFm and matrix). Coloured phase images clearly depict the spatial distribution of identified phases (Figs. 1A & 2A). Clearly, C-S-H phases merely surround partly or fully hydrated silicate clinkers, CH and AFm are deposited in the pore space between clinkers. Also silicate (alite, belite) and aluminate clinker phases can be differentiated (Figs. 1A, 2A). At proper mapping resolution (i.e. 0.16 µm/pixel) also aluminate and ferrite clinker phases can be discriminated (Fig. 1A). Due to mentioned physical limitations of EDX analysis on nanoscaled hydrate phases and limitations of the software (only seven phases that can be colour coded) the matrix phase cannot be further differentiated and thus contains hydrates together with pore space (grey area in Figs. 1A and 2A).

Correlating phase maps with high resolution SE imaging shows that the C-S-H rim around alite particles is merely a single phase (Figs 3A, 4A). In contrast, the CEM I 42.5 R matrix (28 d) consists of nanoscaled C-S-H, ettringite, AFm/AFt and portlandite that is intensely intergrown (Fig. 3B).

Comparing the microstructure of CEM I 42.5 R and CEM III/B matrixes (after 28 d of hydration) it is found that due to presence of GGBFS the fibrous habit (indicated by nanoscaled tips growing into capillary pores) of C-S-H is changed to a foil-like habit (Figs. 4B, C& 5B). This is already described in previous studies (Richardson & Grooves [5]). Comparison of results of EDX-quantification on phase maps for inner C-S-H of CEM I 42.5 R and CEM III/B reveal an increased Mg, Al and Si content and a reduction in Ca concentration in the presence of GGBFS. Thus a reduction in Ca/Si value of inner C-S-H in CEM III/B is depicted. This is in accordance with findings from EDX point counting on hydrated slag cements [6]. EDX phase maps in Figs. 6 furthermore reveal that after 28 d only in CEM III/A a significant amount of unhydrated alite is found. CEM III/B at the same stage merely shows remnants of belite and much fewer alite (not shown by Fig. 6B). In the microstructure of CEM III/B after 28 d also the identification of pure C-S-H is difficult. This can be taken as clear indication that by ongoing hydration in the presence of GGBFS the C-S-H formed by alite hydration is transformed into Mg and Al rich foil-like hydrates of C-A-S-H type.

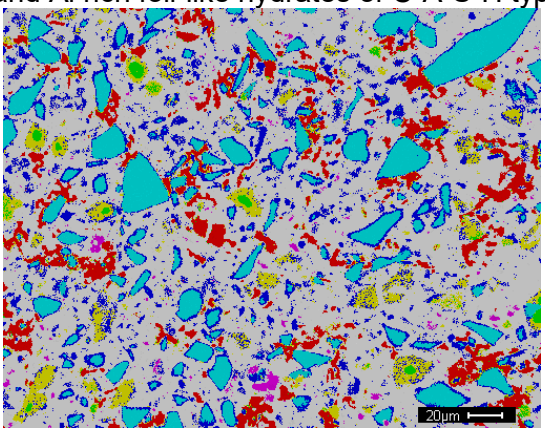


Fig. 6A: Phase map of CEM III A, 28d: green alite, belite, cyan GGBFS, blue C-A-M-S-H, yellow C-S-H, red portlandite, magenta AFm, grey matrix.

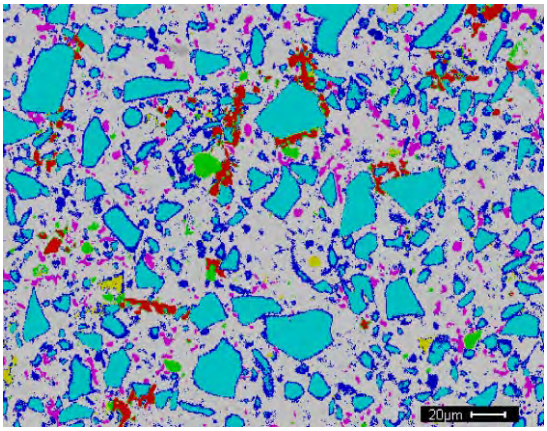


Fig. 6B: Phase map of CEM III/B, 28d: color index see left image except: green only belite.

4. Conclusions

Results of the present investigation show that for a complete SEM microstructural characterization of cementitious materials various SEM imaging and analysis techniques need to be combined. The newly applied phase analysis for EDX elemental maps is shown to be a valuable tool to differentiate phases and their spatial distribution during cement hydration. In that way hydrate phases such as C-S-H, C-A-(M)-S-H, CH, AFm and ettringite can be differentiated and their spatial distribution was revealed. Compared to EDX point counting method the approach in the present study was to record EDX spectra at an increased resolution (i.e. minimum of 0.6 µm point distance). All collected spectra are recorded in combination with BSE images and the following EDX phase analysis resembles phases already identified by BSE imaging plus allows differentiation of phases with similar BSE grey level.

By comparing high resolution SEM-SE images with images of EDX phase distribution maps it is revealed that after 28 d of hydration GGBFS particles (in hydrated CEM III and CH activated GGBFS) are surrounded by an approx. 500 nm thick layer of hexagonal-platy crystals followed by 1-2 µm thick layer of foil-like hydrates of C-A-S-H type. EDX analysis on these hexagonal platy crystal reveals that they contain Ca, Si, Mg, Al and S. Previous studies describe them as hydrotalcite-like [7, 8] or as Mg-Al layered double hydroxides (LDH) phase [9]. Since as observed in the investigated CEM III (28 d) the quantity of these phases is very limited it is questionable whether they can be identified by X-ray diffraction analysis. Thus as Richardson et al. [10] already suggested, a structural similarity to AFm phases has to be considered.

The hydration rim around slag particles consists of two types of hydrates. One is the hydrate typically described as hydrotalcite, but according to the present study may contain significant amount of calcium. Thus further investigations are needed to characterize these phases. The outer part of the slag hydration rim consists of the described C-A-M-S-H phases. These are also found together with other hydrates (nanoscaled ettringite, calcite, portlandite etc.) in the CEM III matrix. They replace fully C-S-H phases if the clinker content is as low as for the investigated CEM III/B.

Acknowledgement

The research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), grant number Ro 2424/4-1.

References

[1] Wong HS, Buenfeld NR. Monte Carlo simulation of electron-solid interactions in cement-based materials. Cem Concr Res 2006; 36: 1076-1082.

[2] Richardson IG, Groves GW. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. J Mat Sci 1993; 28(1): 265-277.

[3] Möser B, Stark J. High resolution imaging of wet building material samples in their natural state using Environmental Scanning Electron Microscope. 11th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, 2003; South Africa 11-16 May, CD-ROM.

[4] Gallucci E, Zhang X, Scrivener K.L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). Cem Concr Res 2013; 53: 185-195.

[5] Richardson IG, Groves GW. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. J Mat Sci 1992; 27 (22): 6204-6212.

[6] Mark Whittaker, Maciej Zajac, Mohsen Ben Haha, Frank Bullerjahn, Leon Black, The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends, Cem Concr Res, 66, 2014, 91-101.

[7] Wang S-D, Scrivener KL. 29Si and 27Al NMR study of alkali-activated slag. Cem Concr Res 2003; 33: 769-774.

[8] Richardson IG, Groves GW. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. J Mat Sci 1993; 28(1): 265-277.

[9] Taylor R, Richardson IG, Brydson RMD. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. Cem Concr Res 2010; 40 (7): 971-983.

[10] Richardson IG, Skibsted J, Black L. Kirkpatrick RJ. Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. Adv Cem Res 2010; 22: 233-248.

Corresponding Autor:

Dr. rer. nat. Christiane Rößler christiane.roessler@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Westphal, T., Bier, Th. A.

About examination of in-situ XRD data by multivariate statistics and representation of heat flow and length change by these data

1. Indroduction

Consecutive in-situ XRD measurements enable quasi-continuous observations of changes in phase composition. Heat released or consumed by such phase transformations can be monitored by calorimetric measurements. Jansen et al. [1] have shown that observed changes in phase composition fit well with calorimetric measurements.
During hydration also particle and pore sizes and shapes as well as pore fillings change. Furthermore, inhomogeneities such as segregation or texture might evolve. These structure forming processes affect technical important properties such as strength, permeability or volume. These processes affect also the diffraction patterns. But the effects on diffraction patterns are often hard or virtually impossible to evaluate. Consequently, it is hard to systematically fit those structure forming processes with XRD results. However, there is a fundamental relationship between structural changes in a specimen and changes in diffraction patterns of this specimen.
Consecutive in-situ XRD measurements result in sets of several hundred XRD patterns. A typical XRD pattern of a cement based material consists of intensities measured at several thousand angular positions. In the view of such an amount of data, it seems reasonable to test if statistical methods could improve the data examination.
“As enormous data sets become the norm rather than the exception, statistics as a scientific discipline is changing to keep up with this development. Instead of the traditional heavy reliance on hypothesis testing, attention is now being focused on information or knowledge discovery." – A. J. Izenman [2]
One of these information discovery methods is the so-called exploratory factor analysis (EFA). EFA is a method for examining a dataset of observed variables for underlying unobserved (latent or hidden) variables. Aim of EFA is to explain all significant variations in the dataset by such latent variables while the number of these latent variables is smaller than the number of observed variables. Results of an EFA are the so-called factors. The factors are characterised by scores and loadings. Scores represent the magnitudes of the latent variables while the loadings describe the relations between latent and observed variables. Performing an EFA is explained in a number of text books about multivariate statistics. A quite comprehensive and fundamental explanation is provided by Tucker & MacCallum [3].
Applied on consecutive in-situ XRD measurements, EFA would result in some factors containing information about structure forming processes. It is assumed that the effect of each process simply superposes the effects of the others. Then measured data of structural developments like length change could be fitted by a multiple linear regression with the factor scores.
Examining consecutive XRD measurements by EFA and using its results for fitting length change data is an unconventional concept. It should be therefore crosschecked. As mentioned earlier, fits between XRD and heat flow data have been established. Thus, if EFA is an appropriate examination method for consecutive in-situ XRD data, EFA results should necessarily fit with heat flow data.

2. Experimental

The study relies on the experimental work of Waida [4]. Her key findings are presented in ibausil paper 21.04. For the actual paper, results of Waida's rapid setting mortar have been re-examined. The mix proportions of this mortar are given in table 1.

Table 1: Mix proportions of the chosen mortar.

CEM I 42,5 R	Quartz sand	Quartz powder	Silica fume	Super plasticiser	Water : Binder
1	1	0.2	0.2	0.02	0.2

The consecutive in-situ measurements were done on a PANalytical X'pert Pro MPD with a PIXcel detector. Copper radiation at 40 kV and 40 mA was used. Spectra were taken in the range of 7.5 to 50 °2θ. The detector was set to maximum active length (3.347°). The resolution was about 0.013° with an effective counting time of 19s per step. The samples were placed in a mould and covered by a Kapton foil. The time from the start of mixing to the start of measurement was about 3 minutes. Each spectrum was acquired in about 5 minutes. In total, 400 consecutive diffraction patterns were taken.
Calorimetric measurements were carried out using an isoperibol calorimeter according to Kuzel [5]. The heat flow was monitored for 30 h.
Length change was measured in a 4 cm × 6 cm × 25 cm shrinkage drain of the company Schleibinger Geräte Teubert u. Greim GmbH. Total measurement time was one day.

3. Data processing

3.1. General outline of the data processing procedure

EFA relies on the so-called orthogonal factor model which is give by equation (1).

$$\mathbf{Z}_I = \mathbf{F} \cdot \mathbf{A}^{\mathbf{T}} + \mathbf{E} \tag{1}$$

$\mathbf{Z}_I$ … standardised intensities matrix
$\mathbf{F}$ … factor scores matrix
$\mathbf{A}^{\mathbf{T}}$ … transposed factor loadings matrix
$\mathbf{E}$ … matrix of residual errors

$\mathbf{F}\cdot\mathbf{A}^{\mathbf{T}}$ represent the systematic component while $\mathbf{E}$ represents the random component of the X-ray intensity variations. The orthogonal factor model requires each observed variable to be centred (mean equals zero) and having a variance of one. Consequently, the intensities need to be standardised for each measured position according to equation (2).

$$z_{dt} = \frac{I_{dt} - I_{dm}}{\sigma_d} \tag{2}$$

z_{dt} … standardised X-ray intensity at diffraction angle d and elapsed time *t*
I_{dt} … measured X-ray intensity at diffraction angle d and elapsed time *t*
I_{dm} … average measured X-ray intensity at diffraction angle *d*
σ_d … standard deviation of measured X-ray intensity at diffraction angle *d*

To improve interpretability, VARIMAX rotation was applied. Starting with the first factor, consecutively each factor is rotated to maximise the data variance explained by this factor. Applied on consecutive in-situ XRD data the VARIMAX criterion to be maximised is given by equation (3):

$$v = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[m \cdot \sum_{d=1}^{m} \left(\frac{a_{di}^2}{h_d^2} \right)^2 - \left[\sum_{d=1}^{m} \frac{a_{di}^2}{h_d^2} \right]^2 \right] \Big/ m^2 \right\} \tag{3}$$

v … VARIMAX criterion
i … factor index
d … diffraction angle index
n … number of factors
m … number of diffraction angles
a_{di} … loading of diffraction angle d on factor i (i.e. correlation coefficient of diffraction angle d and factor i)
h_d … communality for diffraction angle d

After VARIMAX rotation, the rotated factor loadings can now be used to calculate the factor scores after rotation according to equation (4):

$$\mathbf{F}^{rot} = \mathbf{Z}_I \cdot \mathbf{A}^{rot} \cdot \left(\mathbf{A}^{rot\,\mathbf{T}} \cdot \mathbf{A}^{rot} \right)^{-1} \tag{4}$$

$\mathbf{F}^{rot}$ … factor scores matrix after VARIMAX rotation
$\mathbf{Z}_I$ … standardised X-ray intensities matrix
$\mathbf{A}^{rot}$ … rotated factor loadings matrix
$\mathbf{A}^{rot\mathbf{T}}$ … transposed rotated factor loadings matrix

After EFA, the factor scores were taken for multiple linear regressions with heat flow and length change data. The rather simple linear model is given by equation (5):

$$y = c_0 + \sum_i \left(c_i \cdot f_i \right) \tag{5}$$

y … cumulative heat or length change at a given point in time
i … number of factors
f_{fi} … score of factor i at a given point in time
c_0 … intercept
c_i … regression coefficient for factor i

3.2. Actual data processing procedure

For data evaluation and presentation, Strawberry Perl 5.20.1.1, R 3.0.3, X'Pert HighScore Plus 2.2d in connection with the ICDD PDF-2 database rel. 2008 and Origin Pro 8G were used.
The measured intensities of the consecutive measurements were extracted from the individual files and combined in a matrix with the angles in rows and the elapsed time in the lines by a Perl script. Another Perl script was used to resample the heat flow and length change data so that they match the chronological resolution of the consecutive in-situ XRD measurements. EFA and multiple linear regressions were performed in R.

For factoring, principal component analysis was used. It was conducted in R by using "prcomp" [6]. The principal components with non-random patterns in their score chronology were considered as factors. Then, VARIMAX rotation was performed with these factors. The rotated scores were then used in combination with the according heat flow or length change data for multiple linear regression analysis.
Highscore Plus was used for interpretation of the factor loadings. Highscore Plus is not intended to evaluate correlation coefficients. Therefore, the correlation coefficients had to pretend being intensities. This was achieved by multiplying the values by 100 and separating positive from negative correlation coefficients. The negative signs were inverted. Then, the modified loadings were imported into Highscore Plus and examined like ordinary powder diffraction data.

3.3. Exemplified EFA

The effect of EFA data transformation on the measured data shall be illustrated by an example. The example consists of three diffraction angles with assumed different intensity development: The 1st angle with a continuous intensity decrease, the 2nd angle with a continuous intensity increase and the 3rd angle with an oscillating intensity. The values are listed in table 1.

Table 1: Exemplified factor analysis; intensity development for three different diffraction angles; σ … standard deviation; total intensities and times in arbitrary units, standardised intensities are dimensionless.

	Total intensities			Standardised intensities		
Elapsed time	1st angle	2nd angle	3rd angle	1st angle	2nd angle	3rd angle
1	5000	1000	1050	1,265	-1,265	1
2	4500	1250	950	0,632	-0,632	-1
3	4000	1500	1000	0	0	0
4	3500	1750	950	-0,632	0,632	-1
5	3000	2000	1050	-1,265	1,265	1
mean	4000	1500	1000	0	0	0
σ	791	395	50	1	1	1

The values after standardising are also listed in table 1. As intended, the mean intensities equal zero while the variances and subsequently the standard deviations equal one. The original data were absolute readings. Now, the data represent distances to an according mean value. Standardised intensities below zero indicate intensities below average and standardised intensities above zero indicate intensities above average, respectively.
There should be fewer factors than original variables. Therefore, EFA was performed assuming a maximum of 2 factors. The results are shown in figure 1, the factor scores are in the left and the factor loadings are in the right diagram of figure 1. Obviously, the scores of the 1st factor are continuously increasing. The loadings show a strong negative correlation with the 1st angle, a strong positive correlation with the 2nd angle and no correlation with the 3rd angle. The scores of the second factor are oscillating. Its loadings show no correlation with the 1st and 2nd angle but a strong negative correlation with the 3rd angle.

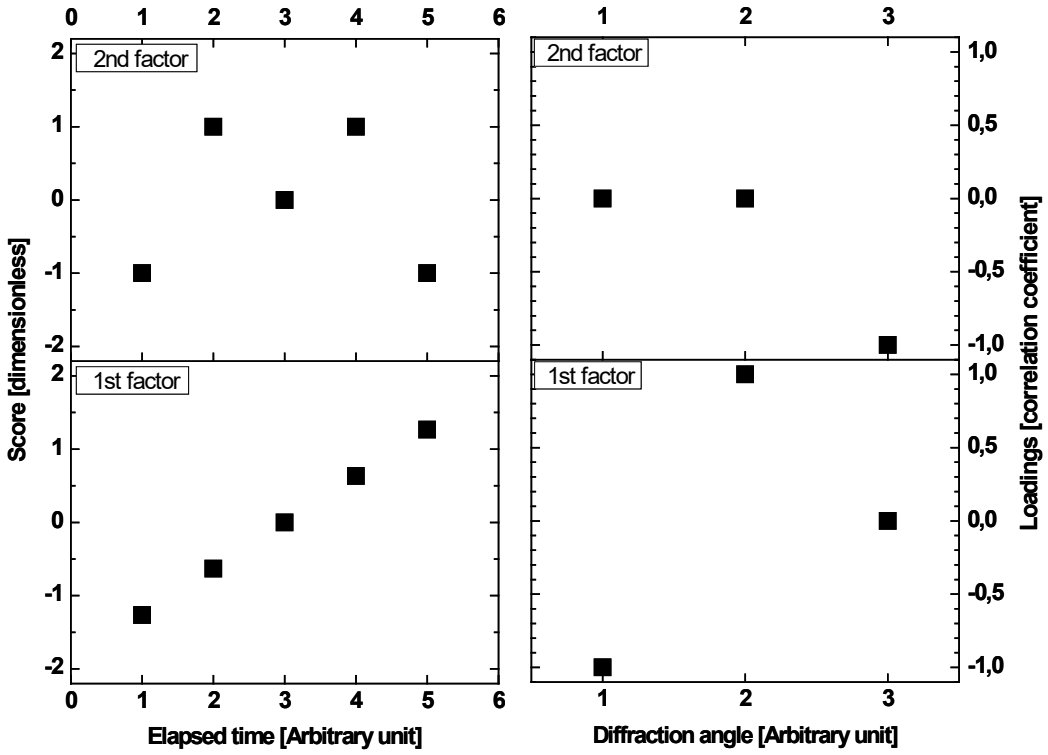


Figure 1: Exemplified EFA, results. Left diagrams show the scores, right diagrams the respective loadings of the supposed two factors.

Considering the standardised intensities, the developments at the 1st and the 2nd angle are exactly opposite. Thus, if one of these angles is positively correlated to a factor, necessarily the other angle is negatively correlated. In the example, this is the case for the 1st factor and the 1st and 2nd angle. The factor scores are continuously increasing. In combination with the loadings this translates into continuously decreasing intensities at the 1st angle and continuously increasing intensities at the 2nd angle.

Be it that the 1st and 2nd angle represent different lines of a single phase. Then, the 1st factor could represent the evolution of a texture. Be it that the 1st and 2nd angle represent diffraction lines of different phases A and B. In this case, the 1st factor could represent the transformation process from A to B.

The interpretation of the 2nd factor requires further considerations. A directional process such as the hydration of cement should normally not result in oscillating intensities. Oscillating intensities could result from superposing processes or from oscillating ambient conditions. No further indications for such conditions are given in the actual example. Thus, the 2nd factor cannot be interpreted and should therefore be regarded as error or noise.

The result of EFA on the actual example would be that the intensity variations are caused by a single process and biased by noise.

4. Results
4.1. Experimental data

The changes in phase composition are depicted in figure 2. In the left diagrams of figure 2, the first and the last measurements are shown. The right part shows the evolution of diffraction signals for the most prominent changes. Diffraction signals of anhydrite and gypsum disappear while those of ettringite increase. Gypsum signals vanish during the first hour but it takes about 10 hours for anhydrite signals to disappear. Ettringite signals increase strongly during the first hour and remain almost stable for the remaining time.

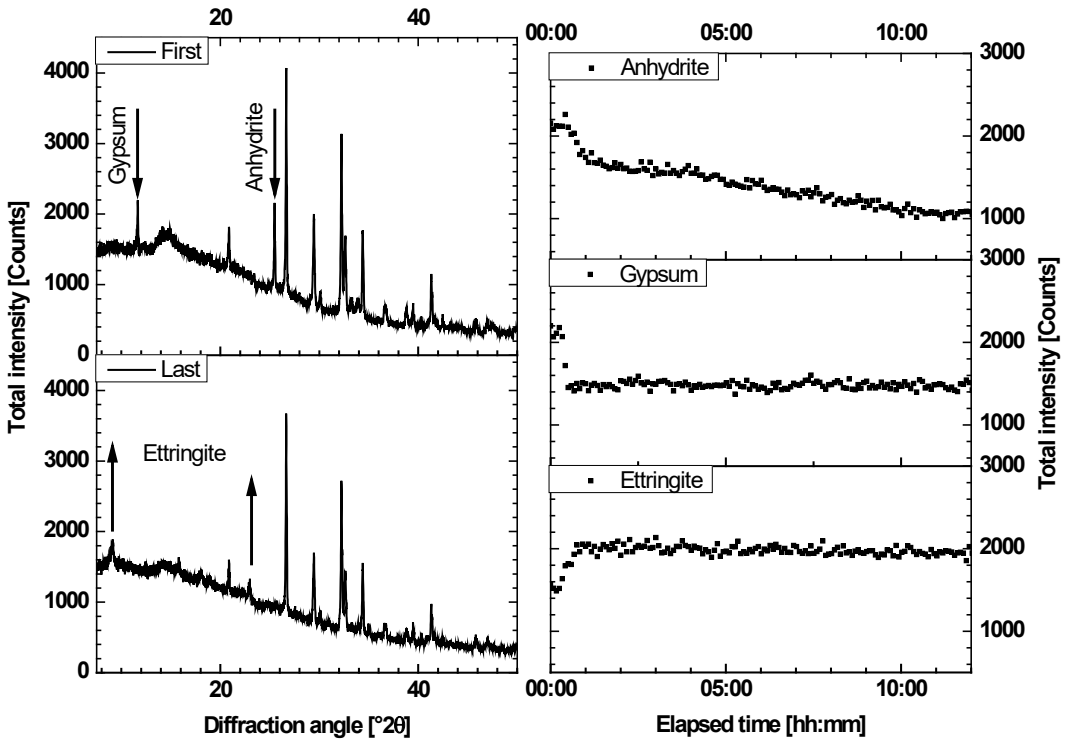


Figure 2: Results of consecutive in-situ XRD of the hydrating Portland cement mortar. The left part compares first and last measurement. Most conspicuous changes are marked by arrows: Ettringite intensities grow while those of anhydrite and gypsum disappear. The right part shows the intensity evolution at the according highest peaks of anhydrite, ettringite and gypsum.

The mirrored developments of gypsum and ettringite signals suggest that when the gypsum was consumed, the ettringite formation stopped. The disappearing anhydrite signals are apparently unconnected to any XRD-detectable hydration product.
Figure 3 shows the cumulative heat and the length change during the first 24 hours. During the first hour the mortar has a pronounced shrinkage period. Then the shrinkage rate decreases strongly. After ca. 18 hours shrinkage is slightly intensified again. Such a three-stage pattern can also be found in the cumulative heat curve. An initial, two hours lasting stage of rather intense heat release is followed by a 16 hours lasting stage of greatly reduced heat release. This is followed by a stage in which heat release is significantly intensified again.

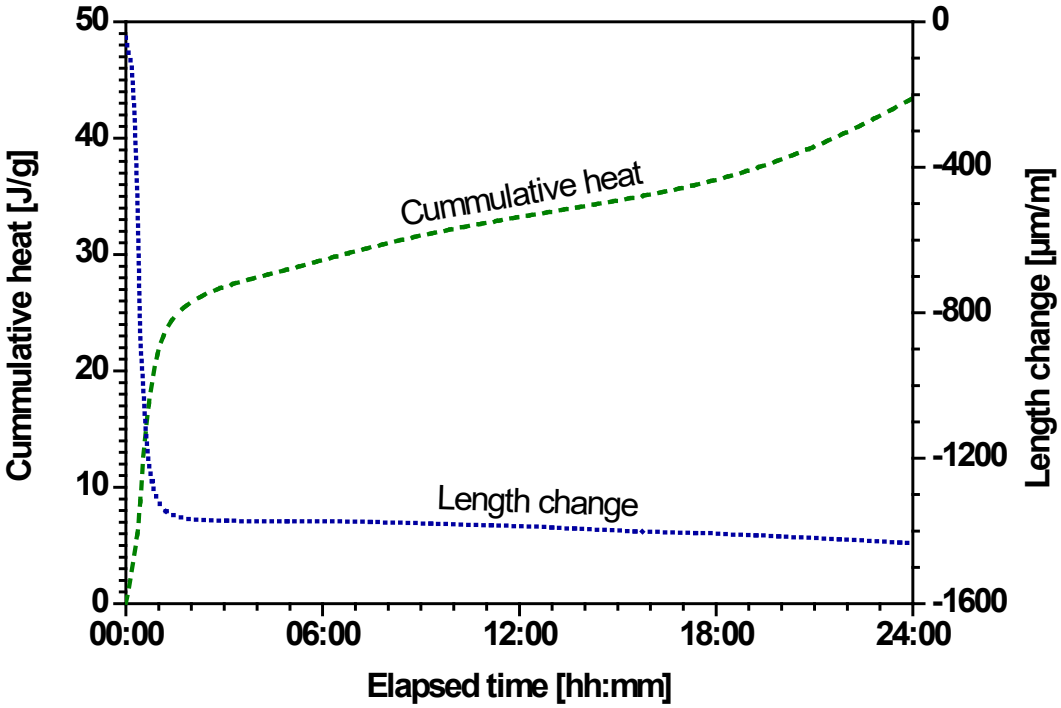


Figure 3: Results from heat flow and length change measurements of the Portland cement mortar.

4.2. EFA

Three factors were found. The according scores and loadings are depicted in figure 4.
The first factor is positively correlated with with diffraction background in the range between approx. 28°2θ to 32°2θ as well as with the (1 0 1) diffraction line position of portlandite. Negative correlations can be found in particular for diffraction background in the range between approx. 13°2θ to 23°2θ as well as for diffraction line positions of alite. The scores increase continuously in the approximate range from -1.9 to +1.8. The first factor is considered to be the hydration process alite due to the opposite correlations of alite and portlandite signals as well as the score evolution.
The second factor shows positive correlation for background ranges below 9°2θ and between 30°2θ and 45°2θ. Negative correlations exist for diffraction lines of the raw materials and quartz in particular. The scores increase until approximately 18 hours elapsed time in the range from -3.4 to 2.3. During the experiment quartz is rather inert. The intensity loss for quartz is therefore likely to result from changes in the specimen's structure like the formation of a surface layer by hydration products.
The third factor shows positive correlation particularly for gypsum diffraction lines and negative correlation for ettringite diffraction lines. The scores decrease rapidly during the first hour and slower in the next hour from 8.4 to -1.7. Then they increase continuously from -1.7 to about 1. So, the third factor represents mainly the consumption of gypsum while ettringite is formed.

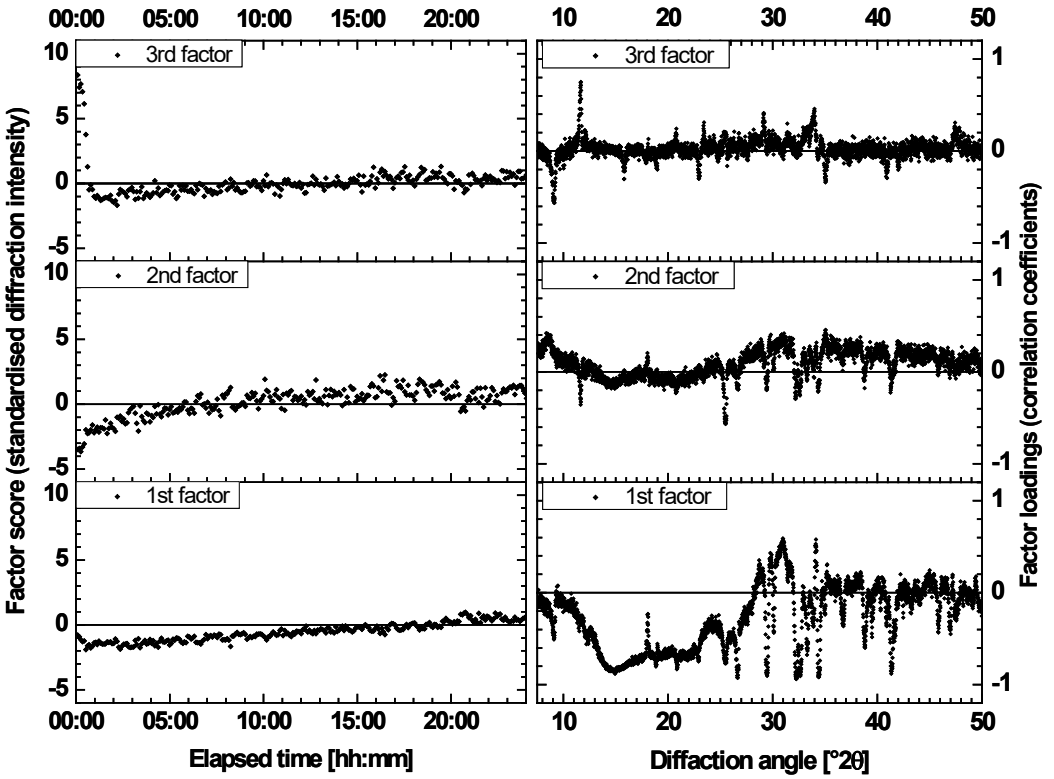


Figure 4: EFA results of consecutive in-situ XRD measurements. Three factors were obtained. Scores are shown in the left and loadings are shown in the right diagrams.

4.3. Multiple linear regressions

It was possible to fit heat flow and length change data by the score values of the three factors. Figure 5 depicts the results of the regression analysis with heat flow and figure 6 with regression analysis length change data. The upper diagram compares measured and calculated heat flow and the lower diagram measured and calculated length change. Table 2 reports the obtained values for intercepts, regression coefficients and coefficients of determination. The coefficients of determination are larger than 0.9 and thereby testify good correlations between the XRD data and the heat flow and length change data.

Table 2: Results from multiple linear regressions of factor scores with measured heat flow and length change respectively. The linear model was given by eq. (5).

	Portland cement mortar	
	cumulative heat	length change
Intercept c_0	37.2 J/g	-1382 µm/m
Regression coefficient c_1	8.1 J/g	-41 µm/m
Regression coefficient c_2	1.9 J/g	-66 µm/m
Regression coefficient c_3	-2.4 J/g	114 µm/m
Adjusted R^2	0.926	0.930

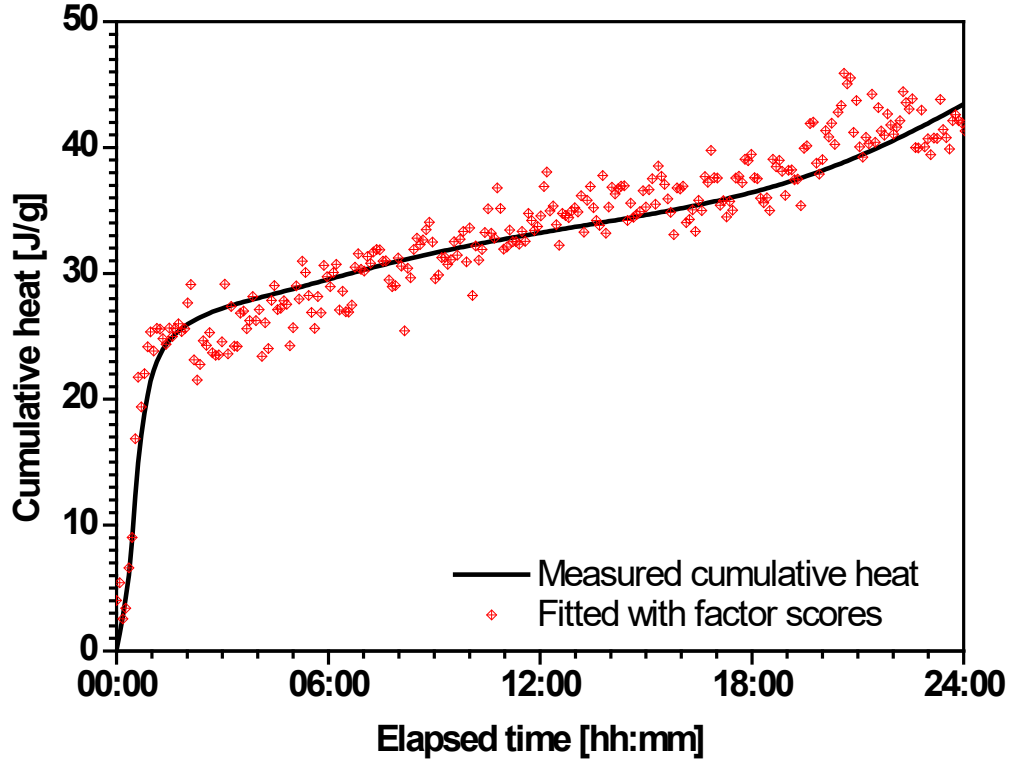


Figure 5: Regression analysis of factor scores with heat flow data. The compares measured and fitted cumulative heat.

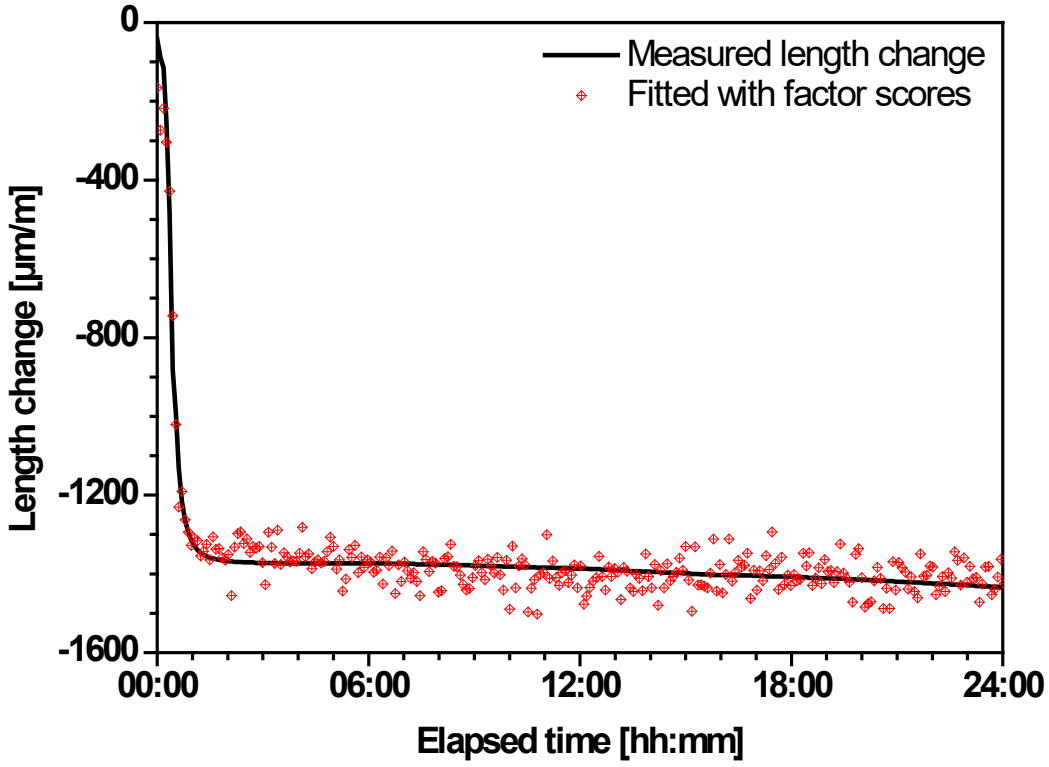


Figure 6: Regression analysis of factor scores with data from shrinkage measurements. The compares measured and fitted length change.

5. Discussion

5.1. General remarks

The study combines well established the methods in-situ XRD and EFA in a rather unconventional way. Consequently, a rather simple example was chosen to demonstrate how it works.
EFA is usually applied on stationary data. But in the actual study it has been applied on non-stationary data. So, the latent variables analysed by EFA do not represent intrinsic properties but processes of property evolution.
Powder XRD requires finely ground and homogenous samples. Structural properties like particle and pore size as well as inhomogeneities could affect length change. A link to length change data was to be found. So, sample conditions were accepted which are rather unfavourable for XRD. Usually such unfavourable sample conditions make a conventional evaluation complicate or even impossible. Actually, the raw data were used for a rather unconventional evaluation method. So the restrictions valid for conventional evaluation methods do not necessarily apply here. The limitations of the presented method are yet to be found out.

5.2. EFA

Performing an EFA and its results can be contemplated under several aspects.
EFA uses an orthogonal linear model data. Thus, it distinguishes between independent features that might be superposed and therefore indistinguishable in the original data set. These features are in the actual case composition or structure changing processes. So, EFA could be understood as a deconvolution method for effects of independent processes.
As mentioned earlier, principal component analysis is used for factoring. All principal components with random scores are considered as error or noise and are sorted out. So, EFA could be understood as a noise filter for consecutive in-situ XRD data.
EFA merges similar patterns of intensity development into the factors. Each factor has two separate sets of information. The scores contain chronological information and the loadings positional information. So, EFA could be understood as a method to separately summarise chronological and positional information.
Westphal et al. [7] reported about the identification of hemihydrate in factor loadings. The X-ray intensities at line position of hemihydrate were at background level. However, the intensity variations at those line positions showed a distinctive pattern different from that of the background. And the conclusion was that if something varies distinctively it must be present. This means EFA can help to identify phases which were not identified by conventional evaluation, although it has not been the case in the actual study.

5.3. Multiple linear regressions

EFA sorts out noise. Thus, this data transformation is not lossless. If correctly applied, EFA should preserve significant information about the variance in the data set. It should therefore be demonstrated that EFA actually did preserve this significant information. Jansen et al. [1] have shown that it is possible to calculate the heat flow with results of quantitative phase analyses from consecutive in-situ XRD data. Thus, consecutive in-situ XRD and heat flow data should correlate if no significant information was lost during data transformation. The good correlation of factor scores and heat flow data is evidence that significant information was preserved.

For heat flow, the correlation coefficient for the 1st factor has a far larger absolute value than the others. So, the 1st factor seems to be more important for the sample's heat flow than the others. This is a plausible result, since the 1st factor was considered to represent the alite hydration.
For length change, the correlation coefficient for the 3rd factor has a far larger absolute value than the others. So, the 3rd factor seems to be more important for the sample's length change than the others. Again, this is a plausible result, since the 3rd factor was considered to represent gypsum consumption and ettringite formation.

6. Conclusion

The application of EFA on data from consecutive in-situ XRD measurements has been demonstrated. EFA provides an alternative way to examine processes in the sample ongoing during the experiment. Besides phase transformations, those processes may include structural evolutions such as segregation or the formation of a texture.
EFA can be used to link numerically variations in diffraction data with according changes of sample properties like dimensional change. Thereby EFA provides a way to analyse causations of such property variations numerically.

References

[1] Jansen, D., Goetz-Neunhoeffer, F., Lothenbach, B. & Neubauer, J., 2012: The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. Cement and Concrete Research 42, 134–138.

[2] Izenman, A. J., 2013: Modern Multivariate Statistical Techniques. Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, p. vii.

[3] Tucker, L.R. & MacCallum, R.C., 1997: Exploratory Factor Analysis. unpublished manuscript, online available from http://www.unc.edu/~rcm/book/factornew.htm (Nov. 7th, 2014).

[4] Waida, S.; Bier, Th.A., 2015: Einfluss von Fließmitteln auf das Erstarrungsverhalten hochfester Mörtel. 19th ibausil.

[5] J. Kuzel, J., 1984: Ein leistungsfähiges Wärmeleitungskalorimeter. TIZ-Fachberichte 108 (1).

[6] The R Core Team, 2014: R: A Language and Environment for Statistical Computing - Reference Index. R Foundation for Statistical Computing, Vienna University of Economics and Business, http://www.r-project.org.

[7] Westphal, T., Bier, Th. A., Takahashi, K., Wahab, M., (submitted): Using exploratory factor analysis to examine consecutive in-situ XRD measurements, Powder Diffraction.

Corresponding author:

Dr. Torsten Westphal (torsten.westphal@ikgb.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Keramik, Glas- & Baustofftechnik
Leipziger Str. 28
D-09599 Freiberg
Germany

Jin, Y., Stephan, D.

Hydration kinetics of Portland cement in the presence of vinyl-acetate ethylene polymer dispersions: divergent influence of polyvinyl alcohol and the copolymer

1. Introduction

Polymer modified cement or concrete improves the workability of the fresh material as well as elastic modulus, adhesion, impact resistance, abrasion resistance, etc. of the hardened material [1]. As a composite, its microstructure has always been in the focus [2–4].
The enhancement of the mechanical strength of the composite was attributed to the evenly distributed polymer particles and the film formed [2]. In this sense, only physical interaction was concerned. However, some authors stated that chemical reaction between EVA (ethylene-vinyl acetate, or VAE in the context of higher Vinyl acetate content) and cement occurred during the hydration, concerning the alkaline hydrolysis of acetate groups from the copolymer and its influence on the formation of Portlandite [5, 6]. Besides, VAE polymer particles was found to be adsorbed on cement and the incorporated PVOH (polyvinyl alcohol) interacted preferentially with the aluminate phase [7]. In this way, cement hydration should be affected to some extent regardless of the chemical interaction. Indeed, Kotwica et al. [8] found the influence of EVA polymer powder on the hydration kinetics of the tricalcium aluminate (C_3A) in the presence of gypsum. Meanwhile, hydration kinetics of Portland cement with respect to the aluminate phase was changed in the presence of PVOH alone [9]. Therefore, it is intriguing to investigate the influence of the VAE copolymer as well as PVOH on the hydration kinetics of cement respectively.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The cement used was CEM I 42.5 R with an average particle size of 18 µm by laser granulometry and specific surface area of 0.40 m^2/g by Blaine test. The mineral composition was determined by XRD using Rietveld refinement and found as follow (wt.-%): tricalcium silicate (59.9%), dicalcium silicate (9.4%), tricalcium aluminate (7.9%), tetracalcium aluminate ferrite (9.2%), anhydrite (3.6%), calcite (3.9%), dolomite (2.6%). The properties of the VAE polymer dispersions with a solid content around 50 wt.-% are listed in Table 1, which were provided by Wacker Chemie AG, Burghausen/Germany.

Table 1: Properties of the polymer dispersions

	Vac/E [wt.-%]	PVOH [wt.-%]	particle size [µm]	T_g [°C]	pH*
A	80/20	4.3	1.1	0	4.7
B	93/7	5.5	1.1	22	4.9

* 0.1 wt.-%

With the purpose of comparison, 20 wt.-% PVOH solution (88 mol% hydrolysis, Mw ~ 27K Da, R_H ~ 4 nm) also from Wacker Chemie AG was used. Serum of the polymer

dispersions was obtained by centrifuging 20 wt.-% polymer dispersions at 40,000 rpm for 2 hours.

2.2. Experimental Process

Hydration kinetics of the samples was monitored by isothermal calorimetry at constant temperature of 20 °C. 10 g cement was filled into 10 mL plastic vials, mixed with the specific amount of diluted polymer dispersions or PVOH with fixed w/c ratio of 0.5.
The pore solution was extracted by vacuum filtration and membrane filtration (0.22 µm) after 10, 30, 60, 120, 180 min, respectively. The filtrate was acidified to pH ~2 and analyzed by ICP-OES.

3. Results and discussion

In Figure 1, the influence of polymer dispersions A and B on the rate of cement hydration is presented. At p/c = 0.02, nearly no effect was observed for the non-ionic polymer dispersions on silicate hydration, showing almost the same hydration rate as the control sample, while minor enhancement on the sulfate depletion peak was observed. At p/c = 0.05, enhancement on the sulfate depletion peak was found. At p/c = 0.1, an extension of the induction period was observed. Moreover, the hydration heat of the silicate phase was impaired at p/c = 0.1. Polymer dispersions B affected the rate of cement hydration in a similar way. The main difference in the influence is the timing of the sulfate depletion peak. At p/c = 0.05, the polymer dispersions A exhibited a combination of silicate hydration peak and sulfate depletion peak.

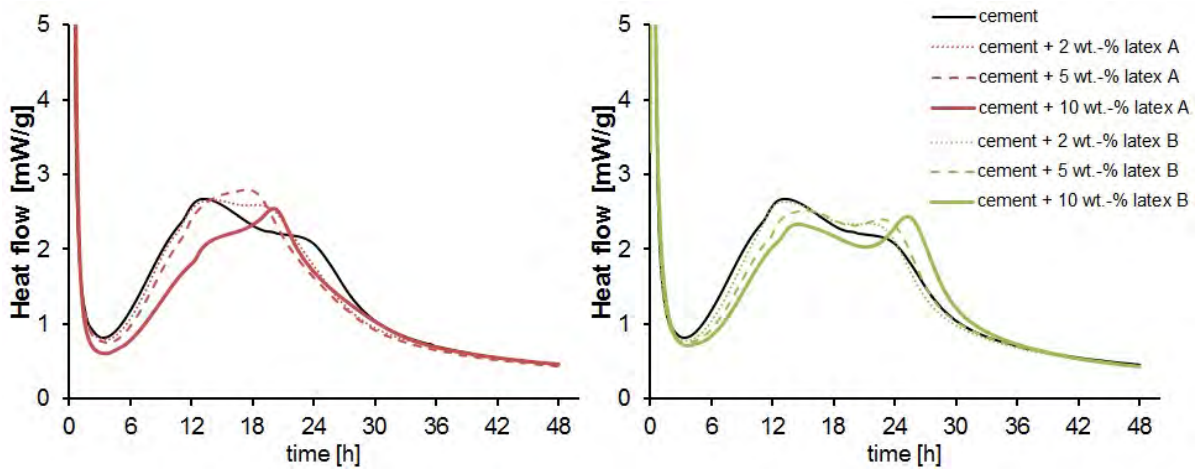


Figure 1: Heat of hydration during the first 48 h in the presence of polymer dispersions A and B

PVOH affected the rate of cement hydration by enhancing the sulfate depletion peak (in Figure 2). However, the peak was negligibly delayed with the increase in p/c ratio, to which its intensity was related. With the increase in p/c ratio, the induction period was extended very slightly. However, the rate of silicate hydration was not affected, at least in the range of applied polymer dosage.

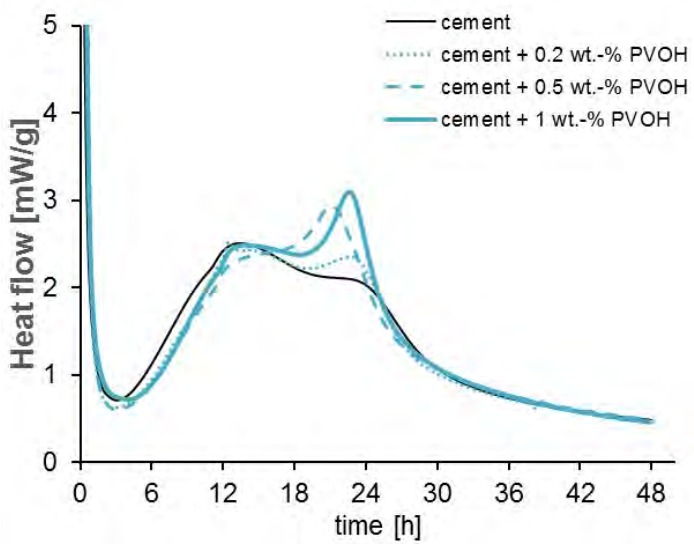


Figure 2: Heat of hydration during the first 48 h in the presence of PVOH

As reported by Jansen et al. [9], PVOH can influence initial dissolution of C_3A and promote late ettringite formation. Relatively, it shows minor influence on the induction period, which appears to exist as a distinct stage only when chemical retarders are added or sintered cement minerals have been annealed [10]. PVOH used in this study is partially hydrolyzed poly (vinyl alcohol -co- vinyl acetate) copolymer, which could undergo further alkaline hydrolysis in cement pore solution as follows:

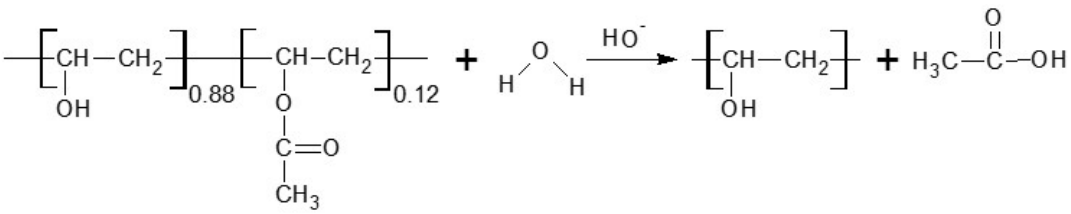


Figure 3 shows the influence of PVOH on the pH of cement pore solution, i.e. the hydrolysis reaction of PVOH decreased the pH of cement pore solution. Also, the solubility of $Ca(OH)_2$ in NaOH solution decreases exponentially in the range of 0 - 0.1 mol/L concentration [11], i.e. the solubility of $Ca(OH)_2$ decreases dramatically when the pH of the solution approaches 13. In this sense, the hydrolysis reaction of PVOH should affect the undersaturation degree of the pore solution to some extent. Therefrom, it is of interest to discuss possible influence of the hydrolysis reaction of the acetate group on the prolonged induction period, since the rate controlling process of the alite dissolution is highly related to undersaturation degree [10]. Indeed, other ingredients in the polymer dispersions may also influence the undersaturation degree, e.g. by acetic acid. The acetic acid may be either the hydrolyzed product of the acetate group within the copolymer, or the residue from the synthesis. Nevertheless, the polymer dispersions showed a pH around 5 as presented in Table 1.

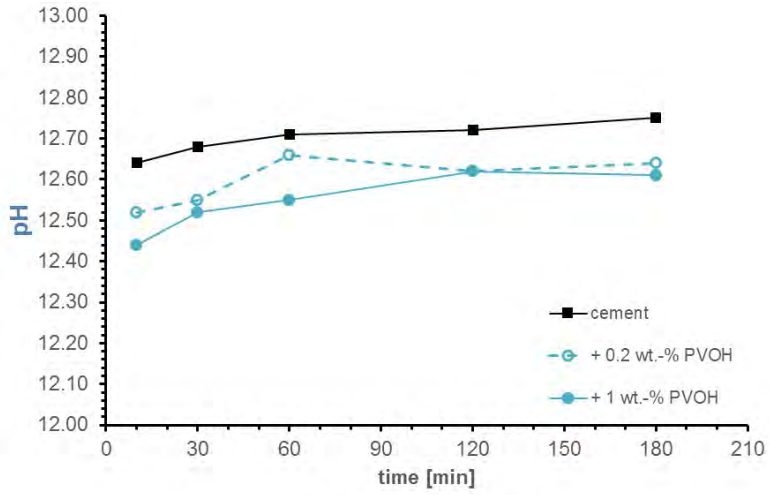


Figure 3: pH of the cement pore solution in the absence or presence of PVOH

In Figure 4, both sera mixtures show prolonged induction periods. Besides, both cement and sera mixtures showed similar rate of hydration before the acceleration period was over, which was the similar trend with that of polymer dispersions as well. Accordingly, the two sera showed different behavior in regard to enhanced sulfate depletion peak. This also corresponds to the individual influence by the non-ionic polymer dispersions, only the timing of sulfate depletion peak was altered. The comparable effect on the induction period between polymer dispersions (p/c = 0.1) and serum (p/c ~ 0.125) indicates that hydrolysis reaction may go on during the hydration.

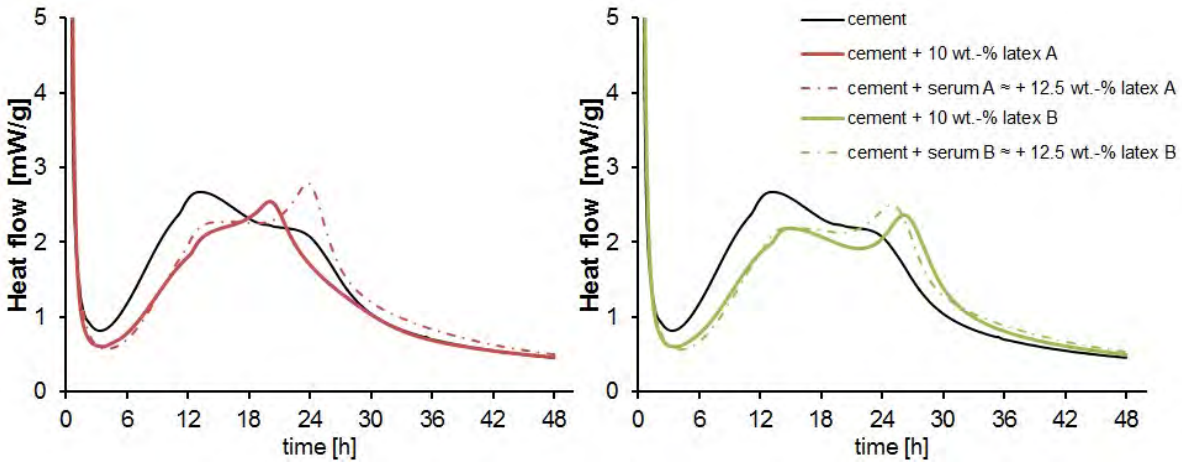


Figure 4: Heat of hydration during the first 48 h in the presence of sera

As discussed before, it is also of interest to determine the change of ions composition in the pore solution when polymers are added. As shown in Figure 5, all polymers reduced both K^+ and SO_4^{2-} in cement pore solution pronouncedly. However, differences among those polymers were not noticeable except at the beginning (30 min). There are two sources of SO_4^{2-} in cement pore solution: dissolution of alkali sulfate or calcium sulfate (e.g. gypsum) added as setting retarder. The adsorption of polymer particles on gypsum can lower the dissolution of sulfate, while the polymers in cement pore solution may act as a diffusion barrier or increase viscosity of the pore

solution. The latter may result in local supersaturation and slow down the dissolution of calcium sulfate. Actually, the reduction of K^+ and SO_4^{2-} in the pore solution was inconsistent, i.e. approx. 25% reduction of K^+ but 50% of SO_4^{2-} in the presence of the polymers. These results imply that dissolution of calcium sulfate is inhibited in the presence of the polymers. Meanwhile, the influence of polymer concentration on Na^+ or Ca^{2+} was not distinguishable. Thus, the possible Ca^{2+} complexation cannot be confirmed. However, as indicated by calorimetry, Ca^{2+} was less affected at p/c = 0.05 for polymer dispersions or p/c = 0.1 for PVOH since the induction period was less affected in these concentrations.

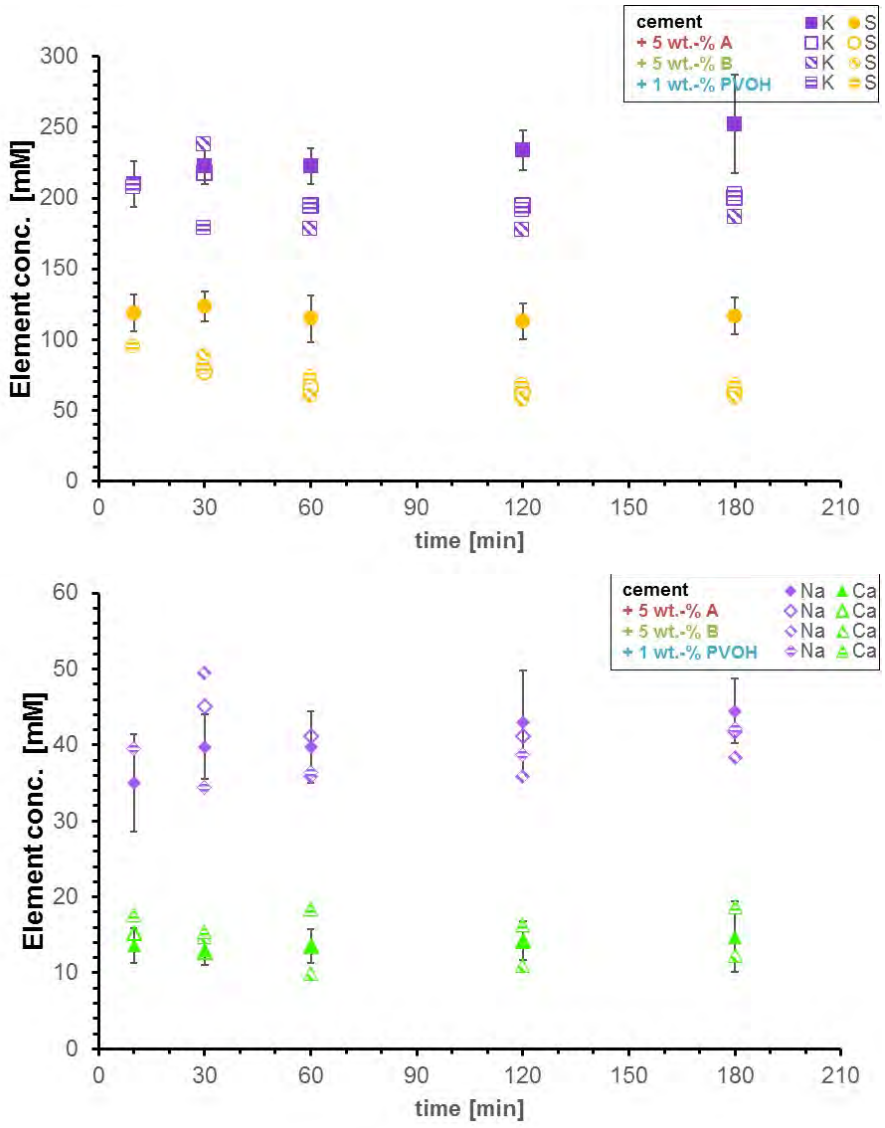


Figure 5: Ions concentration in cement pore solution in the presence of the polymers

4. Conclusions

In conclusion, VAE copolymer had little influence on cement hydration according to the discussion based on the results of isothermal calorimetry. Instead, the PVOH (protective colloid) plays an important role in the hydration kinetics of the aluminate

phase, as indicated by the sulfate depletion peak. Besides, the other ingredients within the polymer dispersions, probably the released acetic acid prolonged the induction period of cement hydration a little bit. Further, the presence of the polymers mainly affected the concentration of sulfate in the pore solution, while the other main ion species were less or negligible influenced. The inhibited dissolution of anhydrite by the polymers initially may enhance the late formation of ettringite, which can be linked with the enhanced sulfate depletion peak.

Yu Jin gratefully acknowledge the scholarship provided by DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst). The authors also would like to express their gratitude to Dr. Wolf-Dieter Hergeth and Dr. Ulf Dietrich.

References

[1] Ohama, Y.: *Polymer-based admixtures,* Cement and Concrete Composites 20 (1998), S. 189-212

[2] Sakai, E.; Sugita, J.: *Composite mechanism of polymer modified cement*, Cement and Concrete Research 25 (1995), S. 127-135

[3] Su, Z.; Sujata, K.; Bijen, J.; Jennings, H.; Fraaij, A.: *The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration*, Advanced Cement Based Materials 3 (1996) S. 87-93

[4] Jenni, A.; Holzer. L.; Zurbriggen R.; Herwegh, M.: *Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars*, Cement and Concrete Research 35 (2005), S. 35-50

[5] Silva, D. A.; Roman, H.R.; Gleize, P.J.P.: *Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement,* Cement and Concrete Research 32 (2002), S. 1383-1390

[6] Betioli, A.M.; Hoppe Filho, J.; Cincotto, M.A.; Gleize, P.J.P.; Pileggi, R.G.: *Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early age*, Construction and Building Materials 23 (2009), S. 3332-3336

[7] Jin, Y.; Stephan, D.; Hergeth, W.D.: *Study on Interaction between Vinylacette Ethylene Latex and Portland Cement*, GDCh Monographie, Bd. 48 (2014), S. 88-91

[8] Kotwica, Ł.; Małolepszy, J.: *Chemical aspects of EVA redispersible powders influence on the hydration of tricalcium aluminate*, Proceedings of the 13rd International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 2011

[9] Jansen, D.; Götz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.; Hergeth, W.D.: *Influence of polyvinyl alcohol on phase development during the hydration of Portland cement*, ZKG International (2010) 7-8, S. 100-107

[10] Bullard, J.W.; Jennings, H.M.; Livingston, R.A.; Nonat, A.; Scherer, G.W.; Schweitzer, J.S.; Scrivener, K.L.; Thomas, J.J.: *Mechanism of cement hydration*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 1208-1223

[11] Yuan, T.; Wang, J.; Li, Z.: *Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in NaOH/KOH solutions*, Fluid Phase Equilibria 297 (2010) 1, S. 129-137

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan stephan@tu-berlin.de
Yu Jin yu.jin@campus.tu-berlin.de
Technische Universität Berlin
Institut für Bauingenieurwesen
Gustav-Meyer-Allee 25 (Gebäude 13b)
13355 Berlin

Holger Kletti, Annett Isserstedt, Angela Eckart, Benjamin Wolf, Horst-Michael Ludwig

Differenzierte Quantifizierung röntgenamorpher Phasen mittels PONKCS in praxisnahen Labormischungen

Einleitung

Bei der Hydratation von Portlandzement bilden sich neben einigen kristallinen Phasen hauptsächlich röntgenamorphe C-S-H Phasen. Zusätzlich können weitere röntgenamorphe Bestandteile, die als weitere Hauptbestandteile in den Zement integriert wurden (z.B. Hüttensand, Silikastaub, Flugaschen, Puzzolane), bereits primär vorhanden sein.

Dass auch diese Anteile verlässlich mittels Röntgenbeugung zu quantifizieren sind (insbesondere Hüttensande), wurde in einem Ringversuch des VDZ (2007) bereits gezeigt.
Röntgenamorphe Anteile können zwar durch indirekte Methoden (interner oder externer Standard) in ihrer Summe quantitativ erfasst werden. Die separate Quantifizierung der Einzelphasen bzw. Bestandteile im Gemisch ist jedoch i.a. nicht möglich. Dabei wäre die Möglichkeit einer getrennten Quantifizierung insbesondere bei der Beobachtung von Hydratationsvorgängen von großer Bedeutung.
Einzeln betrachtet zeigen die diffusen Beugungsmuster von z.B. Hüttensanden, Flugaschen und Silikastaub durchaus deutlich unterscheidbare Verläufe wie in Abb. 1 am Beispiel zweier Messungen von einem Hüttensand und einem Silikastaub gezeigt werden kann.

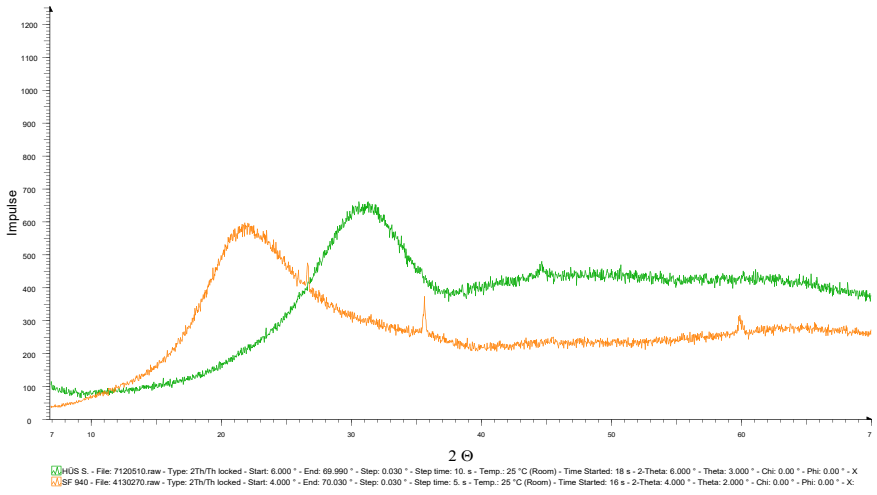


Abb. 1: Verlauf der Beugungsmuster von Hüttensand (grün) und Silikastaub (orange)

Eine direkte, getrennte Quantifizierung mit klassischen Rietveldmethoden auf Grundlage kristallographischer Modelle ist aufgrund der nicht vorhanden periodischen Struktur dieser Materialien allerdings nicht möglich. Der Verlauf des Beugungsmusters röntgenamorpher Substanzen lässt sich jedoch modellieren. Hierfür hat sich die Beschreibung als sogenannte PONKCS-Phase (Partial Or Not Known Crystal Structure, PONKCS) nach Scarlett & Madsen (2006) etabliert. Einen zusammenfassenden Überblick über Methoden zur quantitativen Erfassung röntgenamorpher Phasen mittels Röntgenbeugung geben Madsen et al (2011) anhand einfacher Mischungen. Williams et al. (2011) zeigen mittels PONKCS Methoden die selektive Quantifizierung zweier auf diese Art unterscheidbarer röntgenamorpher Phasen in einem Geopolymersystem. Metakaolin als maßgeblicher Bestandteil des Bindemittelsystems zeigt mit den Hydratationsprodukten des Systems deutliche Überschneidungen bezüglich der Beugungsmuster. Dennoch wird eine ausreichende Trennung der Phasen erreicht, so dass die separaten Phasen zufriedenstellend quantifiziert werden können.
Im Rahmen eines Projektes wurde die Wirkung von Kieselsäureesthern auf die Hydratation von Klinkerphasen bzw. den hydraulischen Anteilen von Mörteln untersucht (Eckart & Ludwig 2015, Ibausil-Beitrag 12-26). Dabei sollte u.a. der Fragestellung nachgegangen werden, ob und inwieweit die Kieselsäureesther (KSE) an der Hydratation teilnehmen bzw. aktiv Einfluss auf entsprechende Prozesse ausüben. Um dies zu untersuchen sollte der Mengenanteil, der sich nach dem Abbinden durch Polykondensation röntgenamorph ausbildet, quantitativ erfasst werden. Dazu war es notwendig den Verlauf dieser ausreagierten KSE mittels PONKCS zu modellieren sowie getrennt davon den Verlauf der Hydratationsprodukte aus der Zementhydratation ebenfalls mittels PONCKS zu erfassen. Zur Modellierung des Verlaufes der Hydratationsprodukte aus dem Zement wurde von einer hydratisierten Probe ohne Zugabe von KSE nach 180 d Feuchtlagerung der Verlauf des Beugungsmusters herangezogen. Die an ausgewählten Proben des Projektes durchgeführten Untersuchungen deuten das Potential der PONKCS Methode gerade auch für Proben mit mehr als einer röntgenamorphen Phase an.

Methodik

Die Messungen zur Röntgenbeugung wurden mit einem Siemens/Bruker AXS D5000 Diffraktometer durchgeführt. Genutzt wurde die Cu K_α Strahlung mit einer Generatoreinstellung von 40 kV und 40 mA. Als Detektor wurde ein SolX energiedispersiver Halbleiterdetektor (Si(Li), Bruker AXS) genutzt. Durch die energiedispersive Detektion kann auf Filter oder Kristallmonochromatoren im Strahlengang verzichtet werden. Die Proben wurden im Meßbereich von 4° bis 70° 2Θ mit einer Schrittweite von 0,03° und einer Zählzeit von 5s/Schritt gemessen.
Die Pulver und Mischungen wurden vor der Messung mit einer McCrone Mikronisiermühle für jeweils 2 min vermahlen. Als Kühlmittel kam Isopropanol zum Einsatz. Die anschließende Präparation in die Probenträger erfolgte mittels „Frontloading“.

Die Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programm TOPAS 4.2/Bruker AXS unter Nutzung des Fundamentalparameter Ansatzes durchgeführt.

PONKCS Modellierung

Die PONKCS Modellierung der Kieselsäureesther erfolgte an den ausreagierten, trockenen Endprodukten. Die Modellierung der bei der Hydratation der Projektproben entstandenen C-S-H Phasen konzentrierte sich auf die Voruntersuchungen an reinem C_3S. Hier wurde die im Versuchsprogramm für 180 Tage unter Feuchtlagerung gehaltene Probe als Grundlage (Referenz) verwendet. In dieser Probe treten neben den C-S-H Phasen noch Portlandit, Reste von C_3S sowie etwas Calcit auf. Diese kristallinen Bestandteile wurden wie in Scarlett & Madsen (2006) beschrieben als „Verunreinigungen“ behandelt.

Zur Modellierung der C-S-H Phasen und der ausreagierten KSE wurden die Strukturparameter kristalliner Phasen als Startwert eines Pawley Fit verwendet. Zur Modellierung der C-S-H Phasen wurde ein 11 A Tobermorit (ICSD: 100405) und ein Faujasit (ICSD: 34807) zur Modellierung der KSE eingesetzt.

Für die Anpassung des Modells an die gemessenen Daten wurden die Kristallitgrößen als Lorentzprofil bis zu sehr kleinen Werten freigegeben. Mikrostrain Werte (Lorentzprofil) wurden bei 0.1 fixiert. Zur anschließenden Ermittlung der „Phasenkonstanten“ ZM (s.u.) wurden die Strukturparameter, die Kristallitgrößen, die Mikrostrain Werte sowie die einzelnen Peakintensitäten fixiert und der Skalierungsfaktor freigegeben.

Bei der Modellierung des Untergrundes erwies sich die Einstellung der ersten Ordnung für das Untergrundpolynom (Chebychev) als stabilste Lösung.

Durch diese Modellierung als „hkl-Phase“ ist für beide Phasen eine empirische Zellmasse, in TOPAS mit ZM bezeichnet, als Phasenkonstante nach Scarlett & Madsen (2006) zu ermitteln. Die Ermittlung von ZM leitet sich aus dem ZMV Algorithmus von Hill & Howard (1987) ab, und kann nach Scarlett & Madsen (2006) bei binären Mischung nach ZM umgestellt werden:

$$ZM_U = \frac{M_U \times S_{Std} \times ZM_{Std} \times V_{Std}}{M_{Std} \times S_U \times V_U}$$

mit ZM: Masse der Elementarzelle, V: Volumen der Elementarzelle, S: Rietveld-Skalierungsfaktor, Index U: unbekannte Phase, Index Std: Standardmaterial (bekannte Phase)

Zur Ermittlung der ZM-Werte wurde für die Kieselsäureesther der reine, ausreagierte Kieselsäureesther sowie eine Mischung mit 20 M.-% ZnO (engineering & trading service Stephan, Jena) untersucht. Zur Beschreibung der C-S-H Phasen aus der Zementhydratation wurden ebenfalls die Referenzprobe und eine Mischung mit 20 M.-% ZnO analysiert. In beiden Fällen wurden 3 Messungen durchgeführt und die Ergebnisse über die Messungen gemittelt.

Zusätzlich wurde die Referenzprobe mit 10 M.-% eines ausreagierten Kieselsäureesthers versetzt. Auch an dieser Mischung wurden 3 Messungen durchgeführt.

Ergebnisse

Die Messungen der jeweils reinen Proben (ausreagierte und getrocknete Kieselsäureesther) und der Referenzprobe zeigen einen gut voneinander trennbaren Verlauf der Beugungsdiagramme (Abb. 2).

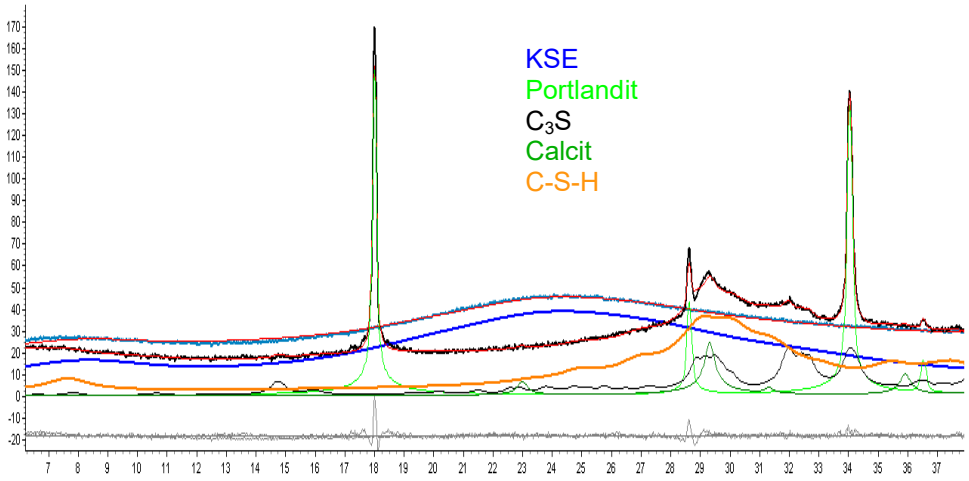


Abb. 2: Beugungsdiagramme der Messungen und Verlauf der modellierten PONKCS Phasen von KSE (trocken, blau) und C-S-H (orange). Die Messung des Kieselsäureesthers wurde zur besseren Darstellung leicht überhöht.

In Abb.2 ist gut zu erkennen, dass der Bereich zwischen ca. 26° 2Θ und 33° 2Θ Überlagerungen der entsprechenden Streubeiträge der KSE und der C-S-H Phasen aufweist. Charakteristisch für den Streubeitrag der Kieselsäureesther ist bei den hier erfolgten Untersuchungen der Verlauf mit erhöhten Intensitäten im niedrigen Winkelbereich von ca. 5°2Θ bis ca. 12° 2Θ. Hierin unterscheiden sich die KSE deutlich von anderen röntgenamorphen SiO_2-Varianten wie z.B. Reisschalenasche oder Silicastaub.

Die Ermittlung des röntgenamorphen Anteils in der Referenzprobe erfolgte neben der Zugabe des internen Standards auch über die Methode des externen Standards. Als externer Standard kam ebenfalls ZnO zum Einsatz. Die Referenzprobe mit internem Standard ergibt einen röntgenamorphen Anteil von ca. 65 M.-%, mit externem Standard ca. 63 M.-% (Tab. 1). Diese röntgenamorphen Anteile können mit den Massenanteilen an C-S-H Phase gleichgesetzt werden. Mit dieser Grundlage erfolgte die Ermittlung des ZM-Wertes für die PONKCS Modellierung der C-S-H Phasen.

Tabelle 1: Ermittlung der röntgenamorphen Anteile der Referenzprobe mittels internem und externem Standard

	Referenz + 20 M.% ZnO	*Referenz – ext. Std'*
Portlandit	26,9	27,6
C_3S	4,6	5,3
Calcit	3,3	3,8
röntgenamorph („C-S-H")	65,2	63,3

Die so modellierte „C-S-H-Phase" wurde bei der Rietveldverfeinerung der Mischung von Referenzprobe und 10 M.-% ausreagiertem KSE eingesetzt. Das Ergebnis dieser Berechnungen und der entsprechende Erwartungswert sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2: Quantifizierungsergebnisse der Mischungen von Referenzprobe und ausreagiertem Kieselsäureesther

	Referenz + 10 M.% KSE C			*Mittelwert*	*Erwartungswert*
	Präp. 1	Präp. 2	Präp. 3		
Portlandit	26,2	25,6	24,4	25,4	24,2
C_3S	6,3	5,5	5,3	5,7	4,1
Calcit	2,6	2,6	2,4	2,5	3,0
KSE	11,3	11,3	10,5	10,8	10,0
C-S-H	53,6	55,0	57,4	55,6	58,7

Die Werte für die ebenfalls als PONKCS Phase modellierten KSE zeigen mit bis zu 11,3 M.-% eine leichte Überbestimmung. Durchschnittlich ergeben sich 10,8 M.-% gegenüber den eingewogenen 10,0 M.-%

Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse der PONKCS modellierten C-S-H Anteile eine leichte Unterbestimmung gegenüber dem erwarteten Wert. Die Differenzen sind wahrscheinlich auf den bereits genannten Überschneidungsbereich der Beugungsmuster (Abb. 2) zurückzuführen.

Bei den Untersuchungen der zur Hydratation mit KSE versetzten Proben wurde sich auf eine Serie der bei Eckart & Ludwig (2015) beschriebenen KSE („KSE C und D") beschränkt. Die in dieser Serie verwendeten Kieselsäureesther stammen von einem Hersteller und unterscheiden sich ausschließlich durch die Konzentration des KSE im eingesetzten Ausgangsmaterial.

Da die Proben zum Teil eine deutliche Karbonatisierung aufwiesen, wurde für alle Proben der ermittelte Calcitanteil auf den Portlandit zurückgerechnet.

Tabelle 3: Quantifizierungsergebnisse der Referenzprobe sowie der Proben mit den Kieselsäureesthern C und D aus Eckart & Ludwig (2015)

	Referenz + KSE C	*Referenz*	*Referenz + KSE D*
Portlandit	25,9	29,6	26,1
C_3S	6,6	4,3	5,3
C-S-H	65,9	65,8	65,8
KSE	1,6	--	2,8

Wird für die beiden KSE C und D aus Eckart & Ludwig (2015) die ermittelte Abscheidungsrate zugrunde gelegt, so müssten sich 1,52 M.-% (KSE C) bzw. 2,36 M-% (KSE D) nachweisen lassen, sofern keine Interaktion oder Reaktion mit Bindemittelkomponenten stattfindet. Auch hier zeigt sich eine Überbestimmung der KSE in den behandelten Proben. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, das die in den Proben vorliegenden KSE-Anteile in einem Größenordnungsbereich liegen, in dem röntgenamorphe Substanzen nicht mehr verlässlich mittels Röntgenbeugung quantifizierbar sind.
Dennoch wird die erwartete Abstufung der KSE-Ausgangskonzentrationen bemerkenswert genau wiedergegeben. Der leicht niedrigere Anteil an verbliebenem C_3S sowie der etwas höhere Anteil an Portlandit in der Referenzprobe gegenüber den Versuchsproben deutet eine mögliche Interaktion bzw. Reaktionsbeteiligung der KSE bei der Hydratation der Klinkerphasen an. Eine quantitative Erfassung ist an dieser Probenserie aufgrund der geringen Gehalte der Ausgangsmaterialien mit der angewandten Methode alleine jedoch nicht sicher möglich.

Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen zeigen, dass eine getrennte Erfassung und Quantifizierung von röntgenamorphen Substanzen mittels Röntgenbeugung durch Modellierung der jeweiligen Beugungsverläufe als „PONKCS-Phase“ prinzipiell möglich ist. Aufgrund der deutlich diffuseren Beugungsmuster gegenüber kristallinen Phasen ist die Methode jedoch auf Substanzen beschränkt deren Beugungsmuster sich ausreichend eindeutig voneinander trennen lassen und deren Mengenanteile in den zu untersuchenden Proben nicht im einstelligen Prozentbereich liegen. Kommen begleitende Untersuchungen zum Einsatz (Infrarotspektroskopie, NMR-Untersuchungen, Kalorimetrie u.A.), stellt die Quantifizierung röntgenamorpher Bestandteile durch deren Modellierung mittels PONKCS Ansatz durchaus eine wichtige Komponente bei der Charakterisierung des Phasenbestandes von hydratisierenden Proben mit röntgenamorphen Ausgangsmaterialien dar.

Literatur

Bergold S.T., Goetz-Neunhoeffer F., Neubauer J. (2013): Quantitative analysis of C–S–H in hydrating alite pastes by in-situ XRD. Cem. and Concr. Res. 53, 119–126

Eckart A., Ludwig H.-M. (2015): Reduzierung der Ettringit- und Thaumasitbildung im Zementstein durch die Einwirkung von Kieselsäureesthern. 19. Internationale Baustofftagung IBAUSII, Weimar

Hill R.J., Howard C.J. (1987): Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, J. Appl. Cryst. 20, 467–474.

Madsen I.C., Scarlett N.V.Y., Kern A (2011): Description and survey of methodologies for the determinationof amorphous content via X-ray powder diffraction. Z. Kristallogr 226, 944 - 955

Scarlett N.V.Y., Madsen, I.C. (2006): Quantification of phases with partial or no known crystal structure. Powder Diffraction, 21(4), 278-284

Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Ringversuch zur röntgenographischen Quantifizierung von Hüttensand in Zement. Tätigkeitsbericht 2007 - 2009, 56 - 57.

Williams R. P., Hart R.D., Riessen A. v. (2011): Quantification of the Extent of Reaction of Metakaolin-Based Geopolymers Using X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, and Energy-Dispersive Spectroscopy. J. Am. Ceram. Soc., 94 [8] 2663–2670

Ansprechpartner/ Authors:

Dr. Holger Kletti holger.kletti@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Dipl.-Min. Annett Isserstedt annett.isserstedt@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Dipl.-Ing. Angela Eckart angela.eckart@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

MSc. Benjamin Wolf wolf.benjamin83@gmx.de

Angela Eckart, Horst-Michael Ludwig

Reduzierung der Ettringit- und Thaumasitbildung im Zementstein durch die Einwirkung von Kieselsäureestern

1 Einleitung

Während der Instandsetzung von sulfathaltigem Mauerwerk werden auch heute noch gravierende Fehler gemacht. Das Einbringen von Wasser durch konventionelle Injektionen in derartiges Mauerwerk führt zu einer verminderten Tragfähigkeit, parallel können beim Einbringen hydraulischer Materialien Treibreaktionen (nachträgliche Ettringit- und Thaumasitbildung) ablaufen. Innerhalb eines Forschungsprojektes wurde die Einwirkung von Kieselsäureestern (KSE) auf hydratisierende Zementklinkerphasen und auf treibmineralgeschädigten Zementstein untersucht. Infolge der Polykondensation der Kieselsäureester wurde verschiedenen Systemen reaktionsfähiges Silizium zur Verfügung gestellt. Es wurde geprüft ob dieses mit dem vorhandenen Calciumhydroxid die Bildung sekundärer C-S-H-Phasen ermöglicht. Diese festigen das Gefüge und senken den Portlanditgehalt des hydraulischen Materials. Infolge dessen ist ein erhöhter Sulfatwiderstand zu erwarten. Die Einbringung der Kieselsäureester erfolgte in flüssiger Form ohne Wasserzusatz, so dass keine Gleiterscheinungen und Festigkeitsverluste infolge einer Durchfeuchtung des sulfathaltigen Materials auftreten. Innerhalb des Projektes wurden chemisch-mineralogische und physikalische Aspekte des Kieselsäureestereinsatzes betrachtet. Es konnte eine deutliche Abhängigkeit der Dehnungen von der Art des Kieselsäureesters nachgewiesen werden. Durch die Anwendung bestimmter Kieselsäureester kann die weitere Reaktion zu Treibmineralen gebremst und darüber hinaus eine Verfestigung bereits geschädigter Gefügebestandteile erreicht werden.

2 Versuchsdurchführung

2.1 Mörteluntersuchungen mit verschiedenen Zementen

Es wurden 6 Zemente mit deutlich verschiedener Zusammensetzung gewählt: CEM I 42,5 (dw), CEM I 42,5 R-HS/NA, CEM II /A-LL 42,5 N, CEM III/B N-LH/HS/NA, CEM 42,5 N und ein Tiefbohrzement (HSR Black Label). Diese wurden mit REA-Gips und Wasser (60 M.-% Zement, 40 M.-% Gips, w/z=0,50) und teilweise mit KSE zur Reaktion gebracht, in Le Chatelier Ringe gefüllt und 28 Tage über Wasser gelagert. Die Nadelspitzenabstände der Le Chatelier Ringe wurden nach 24 Stunden, 3,4,7,11,17 und 28 Tagen gemessen. Die Dehnungen wurden in Bezug auf den 24-Stunden-Wert berechnet. Abb. 1 zeigt die Mittelwerte der Dehnungen nach 28 Tagen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Wirkung vom KSE stark von der Zusammensetzung des KSE und vom verwendeten Zement abhängt.

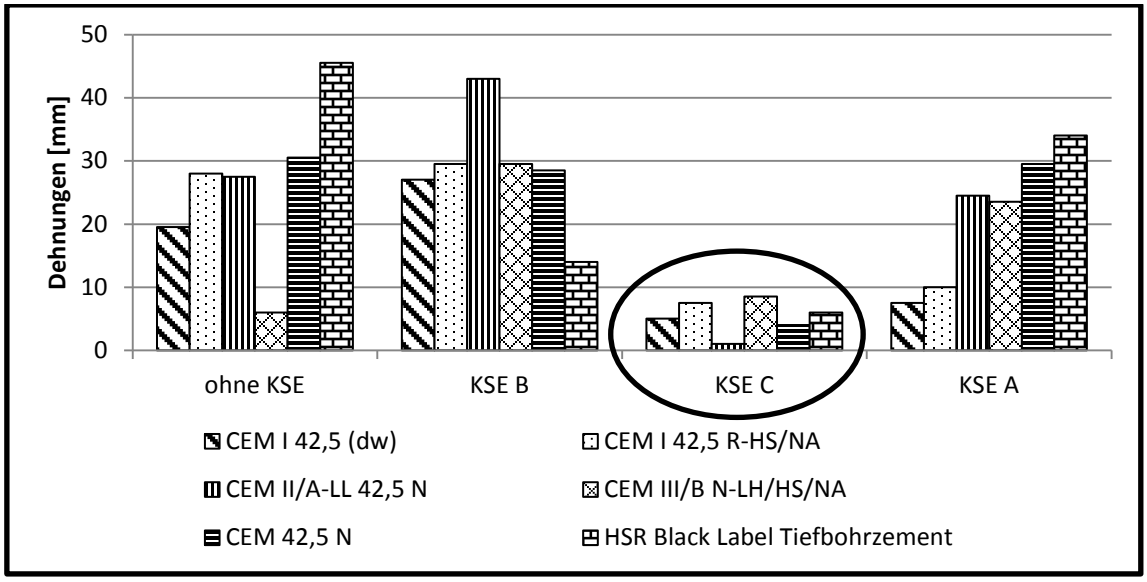


Abb. 1: Dehnungen der Le Chatelierringe (Nadelspitzen) nach 28 Tagen Reaktionszeit

Auffällig sind die deutlich niedrigeren Dehnungen der mit KSE C versetzten Proben. Besonders die ansonsten sehr großen Dehnungen des Portlandkalksteinzementes scheinen durch die Zugabe von KSE C gebremst zu werden. Es wurde bei den Hydratationsprodukten der meisten Zemente mit KSE C deutlich weniger Portlandit als in den Referenzproben und den Proben mit den anderen KSE nachgewiesen.

2.2 Physikalischer Aspekt der Einwirkung von KSE auf hydratisierende Calciumsilicate

Für die physikalischen Untersuchungen wurden Normmörtelprismen mit einem CEM I 42,5 N (sd) und zwei unterschiedlichen w/z-Werten (0,4 und 0,5) nach EN 196 hergestellt und gelagert. Nach 28 d wurden die Probekörper 14 d bei 20°C und 50% rel. F. getrocknet. Anschließend erfolgte die Bestimmung des dynamischen E-Moduls, der Druckfestigkeit und eine Analyse des Porensystems mittels Quecksilberdruckporosimetrie. Die unzerstörten Probekörper (außer den Referenzprobekörpern) wurden auf einer Prismenfläche mit Kieselsäureester in 3 Schichten behandelt. Für die Gewährleistung der Hydrolyse und der Polykondensation wurde eine 28tägige Lagerung der Prismen bei 20°C und 50% rel. F. angeschlossen. Nach Beendigung dieser Zeitspanne wurden die vorgenannten Untersuchungen erneut durchgeführt. Zusätzlich wurde eine möglichst ebene Bruchfläche durch die Probe für die Bestimmung der Eindringtiefe der KSE erzeugt. Weiterhin wurde die erwartete Oberflächenveränderung mittels Quecksilberdruckporosimetrie untersucht.

2.2.1 Druck- und Biegezugfestigkeiten

Die Applikation der KSE auf Mörtelprismen bewirkte in den meisten Fällen eine signifikante Erhöhung der Druckfestigkeiten. Die Biegezugfestigkeit wurde hingegen nur geringfügig beeinflusst.

2.2.2 Bestimmung des dynamischen E-Moduls

Erwartungsgemäß zeigten die Mörtelprismen mit einem w/z=0,40 höhere E-Moduln als jene mit w/z=0,50. Infolge der KSE-Applikation ergab sich keine signifikante Änderung des E-Moduls.

2.2.3 Bestimmung der Eindringtiefe der KSE in Mörtelprismen

Die Mörtel wurden wie oben beschrieben an einer Fläche mit KSE beaufschlagt und 28 Tag bei 20°C und 65 % rel. F. gelagert. Die Masse der aufgenommenen KSE liegt relativ konstant zwischen 1,1 g und 1,3 g. In der ersten Schicht wurde jeweils am meisten KSE aufgenommen, in der letzten Schicht am wenigsten. Es konnten keine deutlichen Unterschiede zwischen den Mörtelproben mit w/z=0,40 und w/z=0,50, sowie zwischen den verschiedenen KSE gezeigt werden. Nachfolgend wurde ein Zinnnachweis über Komplexbildung (Farbumschlag) mittels Dithizon vorgenommen (in Anlehnung an [1]). Alle Probekörper zeigten eine vollständige Färbung auf einer frischen Bruchfläche. Das heißt, die KSE müssen über den gesamten Querschnitt in die Probe eingedrungen sein.

Abb. 2. Bruchflächen mit Farbumschlag zum Sn-Nachweis (Katalysator im KSE); unten eine unbehandelte Referenzprobe

2.2.4 Untersuchung des Porensystems mittels Quecksilberdruckporosimetrie

Kieselsäureester bilden nach der Hydrolyse und Polykondensation ein poröses Kieselgel mit Kieselgel-Platten von ca. 10 µm aus. Infolge dessen ist eine erhöhte Sekundärporosität (im Bereich 0,1 bis 1µm) von mit KSE behandelten Mörtelproben zu erwarten [2, 3]. Für die untersuchten Proben konnte dies nicht eindeutig nachgewiesen werden. Lediglich bei einem w/z-Wert von 0,50 kam es zu einer geringfügigen Erhöhung des Porenvolumens durch KSE-Applikation im Bereich zwischen 0,01 und 0,1µm. Untersuchungen der Porensysteme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) im Porenbereich <0,01 µm wurden ebenfalls durchgeführt. Auch mit dieser Methode konnten keine signifikanten Änderungen des Porensystems durch KSE-Eintrag ermittelt werden.

2.3 Charakterisierung der Reaktionsprodukte der KSE

Zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden fünf Kieselsäureester mit verschiedenen Methoden untersucht. Zunächst erfolgte eine Begutachtung der ausreagierten KSE („Kieselgele“) sowohl rein als auch mit synthetischer Porenlösung versetzt. Hierbei zeigten sich bei allen KSE deutliche Unterschiede zwischen reinen und den mit Porenlösung versetzten Proben.

2.3.1 Lichtmikroskopie

Die reinen Kieselgele der KSE A bis E zeigen ein transparentes Aussehen. Die mit synthetischer Porenlösung versetzten Proben weisen neben transparenten auch weiße-trübe Bereiche auf (Beispiele s. Abb. 3 und Abb. 4).

2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Analog zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurden die so differenzierbaren Proben im Enviromental Scanning Mikroskope (ESEM) betrachtet und mittels EDX analysiert (Beispiele s. Abb. 5 und Abb. 6). Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsprodukte der KSE welche im Zementstein eine geringere Dehnung verursachten ein höheres O/Si-Verhältnis aufweisen. Dies weist auf eine geringere Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder hin. Im alkalischen Milieu (entsprechend der Porenlösung im Beton und Mörtel ohne Zuführung von Stoffen von außen) werden durch die KSE deutlich andere Phasen gebildet als im neutralen Milieu z.B. im Bereich der Steinrestaurierung. Entsprechende Phasen sind meist siliciumreicher und enthalten Alkalien. Dies könnte auf einen höheren Polymerisationsgrad infolge eines höheren pH-Wertes bei der Polykondensation hinweisen [4].

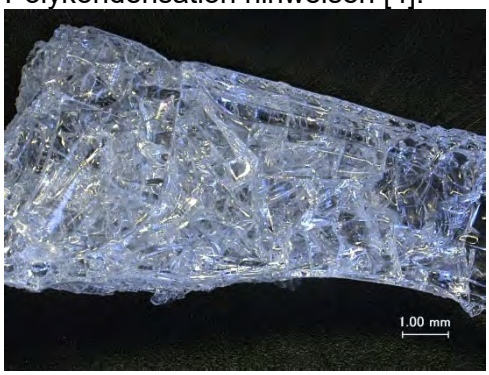


Abb. 3: Kieselgel aus reinem KSE

Abb. 4: Reaktionsprodukte aus mit synthetischer Porenlösung versetzten KSE, weiße und transparente Bereiche

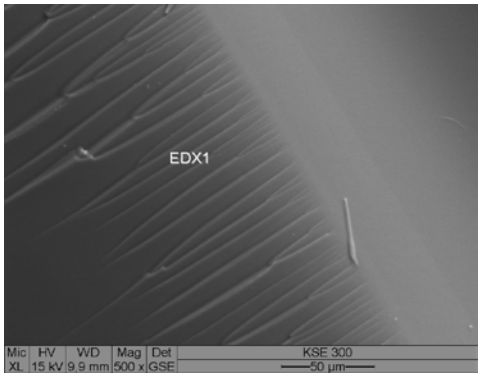


Abb. 5: Kieselgel aus reinem KSE, EDX1 (Si 29,0 M.-%, O 32,3 M.-%, C 32,2 M.-%)

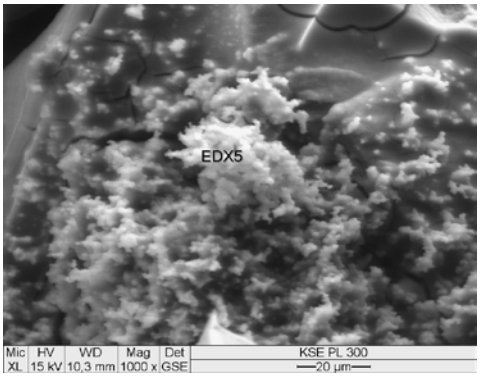


Abb. 6: mit synthetischer Porenlösung versetzter KSE, weiße und transparente Bereiche, EDX5 von einem weißem Bereich (Si 42,6 M.-%, O 48,3 M.-%, C 4,2 M.-%, Na 0,9 M.-%, K 4,0 M)

2.3.3 Infrarot-Analyse

Eine Untersuchung der fünf ausreagierten KSE mittels IR-Spektroskopie zeigte deutliche Unterschiede der Kieselgele. Die Reaktionsprodukte der *KSE C, D, E* weisen fast identische Spektren von SiO_2-Gel und einem geringen organischen Rest auf. Die Spektren des KSE B unterscheiden sind davon deutlich und weisen einen wesentlich

höheren organischen Anteil auf. Dies ist auf einen höheren Ethanolanteil und den geringeren Wirkstoffgehalt zurückzuführen.

2.3.4 Masseverluste

Von den Kieselsäureestern und deren Reaktionsprodukten (Kieselgel) wurden Masseverluste unter verschiedenen Bedingungen ermittelt. Zunächst wurde der Trockenverlust infolge der Hydrolyse und Polykondensation des flüssigen KSEs ermittelt. Die daraus berechneten Gelabscheidungsraten lagen deutlich über den Herstellerangaben. Dies ist vermutlich auf einen zeitlichen Verlust von flüchtigen Bestandteilen während des Projektzeitraumes vor der Untersuchung zurückzuführen. Die Trocknungs- und Glühverluste des ausreagierten Kieselgels bei 100°C und 1000°C weisen auf eine sehr starke Wasserbindung innerhalb des Gels hin (s. Abb. 7). Nach [5] wird bereits unter 100°C das leicht gebundene, physikalisch angelagerte Wasser ausgetrieben. Bis 1000°C wird dann das chemisch gebundene Wasser in verschiedenen Stufen abgegeben. (bis 500°C Kondensation zwischen vicinal gepaarten Gruppen, ab 600°C Kondensation der freien Hydroxylgruppen).

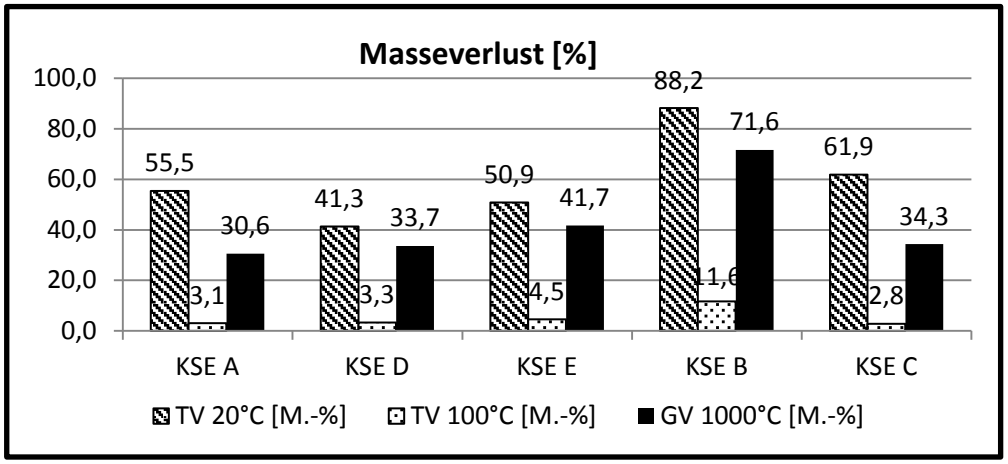


Abb. 7: Masseverluste durch Reaktion des KSE (20°C; Gelabscheidungsrate) und durch Trocknen des daraus entstandenen Kieselgels bei 100°C und durch Glühen bei 1000°C

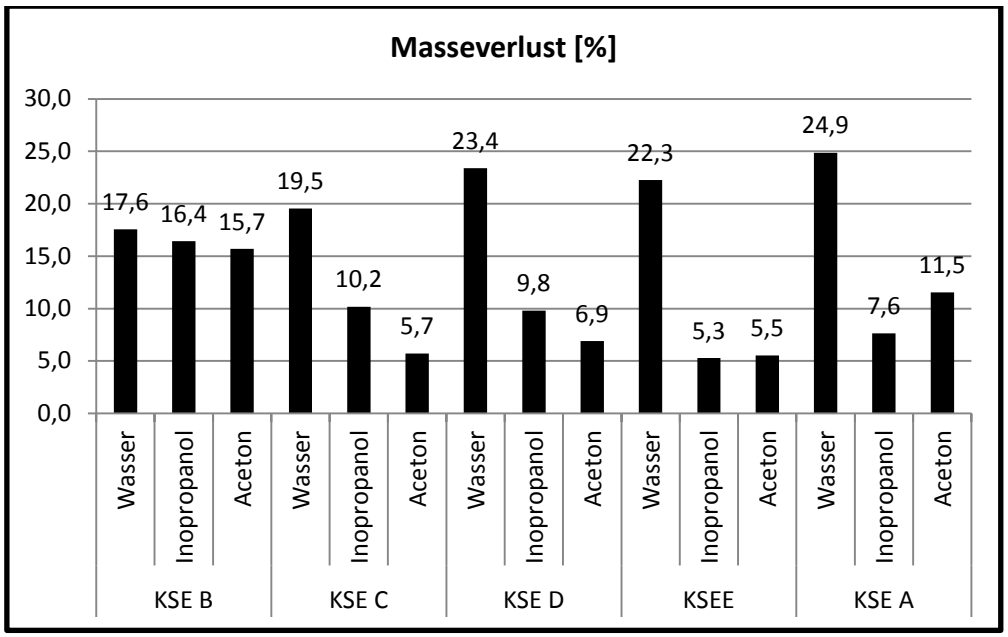


Abb. 8: Masseverluste ausreagierter KSE in verschieden Medien (jeweils im Verhältnis 1:10 mit entionisierten Wasser, Isopropanol und Aceton versetzt) nach 24h schütteln

In Vorbereitung auf die quantitativen röntgenographischen Untersuchungen (Einsatz von Isopropanol als Kühlmittel während der Mahlung) wurde die Löslichkeit der Reaktionsprodukte der verschiedenen Kieselgele in unterschiedlichen Medien bestimmt. Dafür wurden Kieselgelproben der fünf KSE 24 Stunden in entionisierten Wasser, Isopropanol, bzw. Aceton geschüttelt. Interessant in Hinblick auf Sanierungen im Außenbereich sind hierbei die relativ hohen Masseverluste aller Kieselgele im entionisierten Wasser (s. Abb. 8).

2.4 Chemisch-mineralogischer Aspekt der Einwirkung von KSE auf hydratisierende Calciumsilicate

Innerhalb dieser Untersuchungen wurde die Änderung des Hydratphasenbestandes durch KSE-Zugabe bei sofortiger Zugabe der KSE a) und verspäteter Einwirkung (Tränkung nach 28 Tagen Hydratationszeitraum) b) ermittelt. Die Neubildungen wurden mittels XRD, IR und ESEM charakterisiert.

a) Sofortige Zugabe von KSE

Es wurden 5 verschiedene KSE zu Hydratationsbeginn mit gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung, C_3S und β-C_2S (4°M.-% KSE bezogen auf C_3S bzw. β-C_2S) zur Reaktion gebracht. Nach 2, 28 und ca. 180 Tagen wurde der Phasenbestand bestimmt.

b) Verspätete Einwirkung von KSE

Die beiden synthetisierten Hauptklinkerphasen C_3S und β-C_2S wurden zu C-S-H und Calciumhydroxid hydratisiert. Die entstandenen Hydratphasen wurden nach 28 Tagen gemahlen und mit den 5 KSE versetzt (ebenfalls 4 M.-% KSE bezogen auf C_3S bzw. β-C_2S). Auch hier wurde 28 und 180 Tage nach der KSE-Zugabe der Phasenbestand ermittelt.

2.4.1 Röntgenbeugungsanalyse

Zur Darstellung der verschiedenen röntgenamorphen Phasen wurde der PONKCS-Ansatz neben den Methoden des Internen und Externen Standards angewendet. Dies sollte eine Identifikation und Quantifizierung der C-S-H-Phasen und der Reaktionsprodukte des KSE ermöglichen. Mittels PONCKS-Berechnung war es möglich die beiden amorphen Phasen Kieselgel und C-S-H-Phasen weitestgehend zu trennen. Weitere Informationen zu diesem Verfahren werden im Ibausil-Beitrag 12.25 gegeben.

Die bisherigen Untersuchungen mittels PONKCS ergaben, dass die Zugabe von Kieselsäureestern offensichtlich zu einer Verzögerung des Hydratationsfortschritts führt. Dies ist z.T. auf geänderte Hydratationsbedingungen durch die KSE-Applikation zurückzuführen (deutlich niedrigere Luftfeuchten, um die Reaktion des KSE zu gewährleisten). In nahezu allen Fällen konnte durch eine KSE-Zugabe ein geringerer Portlanditgehalt als in den Referenzproben ermittelt werden.

2.4.2 Infrarotanalyse

Mittels Infrarotanalyse konnten verschiedene Effekte während der Hydratation silicatischen Zementhauptklinkerphasen bei KSE-Zusatz nachgewiesen werden:

a) KSE-Zugabe bei Hydratationsbeginn
   1. Die Zugabe von KSE bewirkte eine Verzögerung des Aufbaus von Banden der Hydratationsprodukte. Insbesondere das träge reagierende β-C_2S zeigte einen langsameren Aufbau der Bande bei Wellenzahlen um 960 cm^{-1}, sowie einen verzögerten Abbau der Banden des Ausgangsmaterials.

2. Bereits nach 2 Tagen Hydratationszeit sind keine organischen Reste im Material mehr nachzuweisen.

b) KSE-Zugabe nach 28 Tagen Hydratationszeit des C_3S:

3. Die Banden unterscheiden sich deutlich in Abhängigkeit vom verwendeten KSE.
4. KSE A, B und E zeigen 28 Tage nach der Anwendung noch deutlich organische Bestandteile des Ausgangsmaterials. Weiterhin sind die Banden durch O-H-Schwingungen stark ausgeprägt. Die deutet darauf hin, dass die Hydrolyse noch nicht vollständig abgelaufen ist. Zusätzlich ist die Bande der Si-O-Schwingungen der Hydratationsprodukte auf 940 cm^{-1} verschoben. Die Bandenlage des KSE B nach weiteren 56 Tagen Hydratationszeit entspricht wieder der Bandenlage nach 28 Tagen Hydratationszeit (vor der KSE-Zugabe), die des KSE A und E auch mit Ausnahme der OH-Schwingungen um 3640 cm^{-1} ($Ca(OH)_2$).
5. Die KSE C und D zeigen nach 28 Tagen Reaktionszeit des KSE organische Banden am Rande der Nachweisgrenze. Die O-H-Schwingungen sind etwas ausgeprägter als vor der KSE-Zugabe. Nach weiteren 56 Tagen Hydratationszeit sind sie wieder auf dem Niveau von vor der Esterzugabe. Deutlich unterschiedlich sind die dem Portlandit zugehörigen Banden. Sie liegen ebenfalls am Rande der Nachweisgrenze.

2.4.3 Rasterlektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Betrachtung der C-S-H-Phasen aus hydratisierenden C_3S macht deutliche Unterschiede durch die KSE-Zugabe sichtbar. Während die Zugabe von KSE B im Vergleich zur Referenzprobe (ähnliche Dehnungen) Strukturen ähnlicher Morphologie aufwies, zeigte das Gefüge der mit KSE C gemischten Proben (geringere Dehnungen) bis 28 Tage Hydratationszeit C-S-H-Phasen mit kürzeren Nadeln. Nach einem Hydratationszeitraum von 190 Tagen haben sich die Strukturen fast angeglichen.
Das Gefüge der hydratisierenden C_3S-Proben nach 28 Tagen Hydratationszeit ohne und mit KSE C sowie nach 28 Tagen Hydratationszeit + 20 Tage Reaktionszeit der KSE (spätere KSE-Zugabe) unterscheidet sich deutlich (s. Abb. 9 bis Abb. 11). In diesem Fall scheint die KSE-Zugabe die Hydratation zu behindern oder C-S-H-Phasen mit deutlich anderer Morphologie auszubilden.

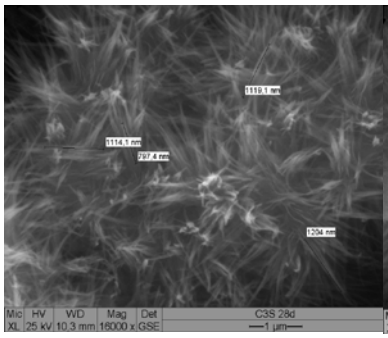


Abb. 9: Darstellung einer C_3S-Probe nach 28 Tagen Hydratationszeit

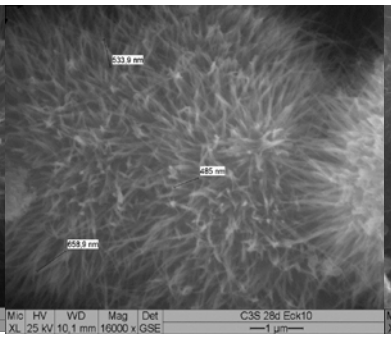


Abb. 10: Darstellung einer C_3S-Probe nach 28 Tagen; KSE wurde vor Hydratationsbeginn zugesetzt

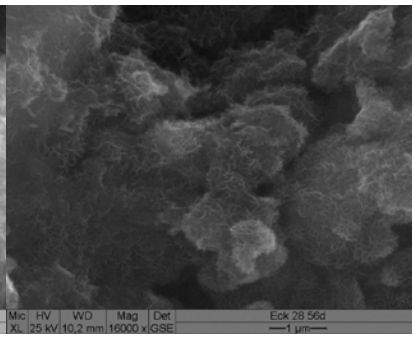


Abb. 11: Darstellung einer C_3S-Probe nach Esterzugabe (28 Tage Hydratationszeit + 28 Tage Reaktionszeit des KSE)

3 Zusammenfassung

Durch die Arbeiten konnte gezeigt werden, dass infolge der Applikation bestimmter Kieselsäureester auf Mischungen mit Treibmineralpotential bei einigen KSE-behandelten Proben Dehnungen verringert wurden. Dies korrelierte mit einem im Vergleich mit der Referenzprobe geringeren Portlanditgehalt. Parallel konnte gezeigt werden, dass KSE, die ein Kieselgel mit höherem O/Si-Verhältnis ausbilden offensichtlich geeignet sind Dehnungen in entsprechenden Systemen zu verringern. Dies legt den Schluss nahe, dass KSE, welche ein Gel mit geringer Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder ausbilden, mit dem Portlandit der Zementhydratation zusätzliche C-S-H-Phasen bilden können.

4 Literatur/ References

1. Weber, H. and H. Höhl, *Verfahren zur Bestimmung der Eindringtiefe von Steinfestigungsmitteln auf der Basis von Kieselsäureester-Verbindungen.* Bautenschutz + Bausanierung, 1988: p. 200 - 2004.
2. Boos, M., et al., *Möglichkeiten und Grenzen im KSE-System.* Bautenschutz + Bausanierung 1997. **8**(20): p. 39-41.
3. Grobe, J., *Natursteinkonservierung-Grundlagen, Entwicklungen und Anwendungen.* WTA-Schriftenreihe, 2001. **23**.
4. Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*. 1979, New York: John Wiley Sons.
5. Sattler, L., *Untersuchungen zur Wirkung und Dauerhaftigkeit von Sandsteinfestigungen mit Kieselsäureester*. 1992, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Geowissenschaften.

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing. Angela Eckart
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
angela.eckart@uni-weimar.de

Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
horst-michael.ludwig@uni-weimar.de

GEFÖRDERT DURCH DIE

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft

Wetzel, A., Arend, J., Middendorf, B.

In-Situ-Experimente zum Adsorptionsvermögen von Fließmitteln auf Zusatzstoffen mittels Fluoreszenz-Mikroskopie und Laser-Scanning-Mikroskopie

1. Einleitung

Fließmittel, insbesondere die modernen Polycarboxylatether (PCE), werden in einem weiten Bereich der Bauindustrie eingesetzt, hauptsächlich in zementgebundenen Baustoffen. Hierbei steht die verbesserte Konsistenz bei gleichzeitiger Reduzierung des Wasser/Bindemittel-Gehalts im Vordergrund. Fließmittel sind oberflächenaktive Substanzen, welche nach Anlagerung an Partikeloberflächen die Partikel elektrostatisch wie auch sterisch voneinander abschirmen und somit eine Deagglomeration und Dispergierung bewirken. Ein zunehmender Einsatz einer Vielzahl verschiedener reaktiver und inerter Zusatzstoffe ist in den vergangenen Jahrzehnten im Bereich der zementgebundenen Baustoffe zu beobachten. Die Hauptgründe des verstärkten Einsatzes ist die Reduktion von CO_2-intensiven Portlandzement und/oder der Steigerung bzw. Spezialisierung der Produktperformance. Fließmitteln sind meist für Portlandzement optimiert, die Oberflächeneigenschaften von Zusatzmitteln unterscheiden sich allerdings zum Teil immens von denen von Portlandzement. Da Fließmittel oberflächenaktive Zusatzmittel sind, ist die Wirksamkeit von Fließmitteln auf Partikeln von Zusatzstoffen daher von besonderem Interesse. In ausgehärteten Betonproben, von denen An- und Dünnschliffe präpariert wurden, konnten Fließmittel mittels Fluoreszenz-Mikroskopie und Laser-Scanning-Mikroskopie lokalisiert und quantifiziert werden [1]. Die mikroskopisch nachgewiesenen Fließmittel wurden mit einem fluoreszierenden Farbstoff angefärbt. Mithilfe einer Durchflusszelle konnte nun in den hier aufgeführten Untersuchungen das Adsorptionsvermögen von PCE-Fließmitteln auf diversen Zusatzstoffen in-situ im Fluoreszenz-Mikroskop als auch im Laser-Scanning-Mikroskop beobachtet werden. Unter Variation diverser Elektrolyt-Konzentrationen wurde die Adsorptivität gemessen und mit Zeta-Potential-Messungen abgeglichen. Dies stellt eine neue Methode dar, um die Adsorptivität von Zusatzmitteln auf unterschiedlichen Zusatzstoffen in-situ zu bestimmen.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterialen

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden exemplarische solche Partikel untersucht, welche als reaktive oder inerte Zusatzstoffe in anorganischen Bindemitteln eingesetzt werden. Es kam ein Portlandzement (CEM I 42,5), ein Hüttensandmehl, ein Quarz- und ein Kalksteinmehl zum Einsatz. In Voruntersuchungen wurden Korundpartikel (Al_2O_3) untersucht, da diese eine besonders starke Adsorption von angefärbten Fließmitteln zeigten, wurde dieser Korund für zeitaufgelöste Experimente mit hinzugezogen. Die Korngrößen-Mediane der verwendeten Materialien variieren von ca. 5 - 100 µm (Tabelle 1). Heutzutage werden in Betonen, insbesondere in Hochleistungsbetonen (HPC, UHPC), fast ausschließlich nur noch polycarboxylatether-basierte Fließ-

Tabelle 1: Für in-situ Experimente verwendete Partikel

Partikel	Korngröße D_{50}-Wert [µm]
Hüttensandmehl	12,2
Zement (CEM I 42,5 R)	11,3
Kalksteinmehl	5,4
Quarzmehl	49,9
Korund	98,0

mittel (PCE) eingesetzt. Insbesondere für die Herstellung von Hochleistungsbetonen mit extrem hohen Festigkeiten und hoher Dauerhaftigkeit ist aufgrund des geringen Wasser/Bindemittel-Wertes ein leistungsfähiges Fließmittel zwingend notwendig, um die Verarbeitbarkeit gewährleisten zu können. Die Adsorption von PCE auf Partikeloberflächen erfolgt über negativ geladene Hauptketten und die sterische Abstoßung über hydrophile Polyethylen-Oxid Gruppen [2]. Eine Abhängigkeit der Adsorptivität zum Zeta-Potential ist anzunehmen, da die Ladung der Oberfläche für die Anlagerung entscheidend ist. Ferner verändert sich das Zeta-Potential von Partikeln in einem zementären System durch die fortschreitenden Hydratation [3].
Aufgrund der Kettenlängen der Seitenketten sowie der Ladungsdichte entlang der Hauptkette lassen sich unterschiedliche Wirksamkeiten entsprechend der verwendeten Bindemittel und Zusatzstoffe ermitteln [4]. Da die Wirksamkeit maßgeblich von der Adsorptivität abhängt werden in diesen Untersuchungen PCEs mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen (lang, mittel, kurz) verwendet.

Um die PCEs in Abhängigkeit zur Lage der Partikel auf einer Substratoberfläche lokalisieren zu können, mussten diese zunächst mit einem Fluorochrom versehen werden (Abb. 1). Hierzu wurde als Fluoreszenz-Marker Fluorescein-Isothiocyanat (FITC) verwendet. Um den Marker an einer Seitenkette eines PCEs zu koppeln, ist als Linkermolekül Ethylendiamin eingesetzt worden. Dieses Linkermolekül bindet an der Carboxylgruppe des PCEs und FITC kann auf der anderen Seite an der Aminogruppe binden. Eine detaillierte Beschreibung der Anfärbeprozedur wurde von Wetzel et al. in [1] beschrieben. Im Anschluss an die Anfärbeprozedur wurde der Nachweis der Marker-Kopplung mittels Dünnschichtchromatographie erbracht. Es wurden insgesamt drei verschiedene PCEs mit FITC angefärbt. Es wurden Fließmittel (PCEs) mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen und ohne werksseitig zugesetzten Entschäumern verwendet. Nachfolgend werden diese Fließmittel mit PCE 1 (kurzkettig), PCE 2 (mittelkettig), und PCE 3 (langkettig) bezeichnet.

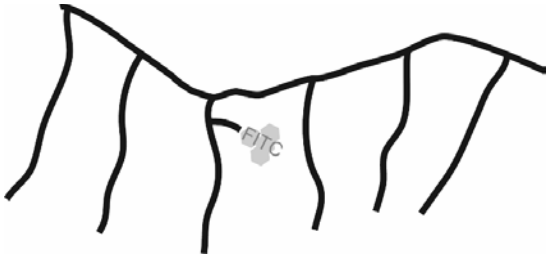


Abb. 1: Skizze eines Kammpolymers mit Anfärbung durch funktionale fluoreszierende Gruppe FITC (Fluorescein-Isothiocyanat).

2.2. Experimentelle Durchführung

Um die Adsorptivität der angefärbten Fließmittel in-situ mit dem Fluoreszenz-Mikroskop oder dem Laserscanning-Mikroskop ermitteln zu können wurde eine Flusszelle entwickelt, welche das gezielte Einleiten von Fluiden ermöglicht. Hierbei werden zwei Deckgläser in einem Aluminiumrahmen verschraubt und durch eine elastische Folie auf einen definierten und reproduzierbaren Abstand von ca. 120 µm fixiert (Abb. 2). Zuvor wird auf einem der Deckgläser eine Suspension mit den oben erwähnten Partikeln aufgebracht und durch Trocknung fixiert. Als Dispergiermittel wird hierbei destilliertes Wasser im Fall der inerten Partikel und Isopropanol im Fall der reaktiven Partikel verwendet. Mit der fluiden Phase wird dann nach der Fixierung der Deckgläser im Aluminium-Rahmen wahlweise das angefärbte Fließmittel zusammen in einer Kalium- oder Calcium-Hydroxidlösung eingebracht. Alternativ kann zunächst auch eine definierte Elektrolytkonzentration sowie ein bestimmter pH-Wert eingestellt werden. Da FITC ein pH-Wert-abhängiges Fluorochrom ist, wurde innerhalb der Messreihen stets ein kon-

stanter pH-Wert verwendet. Der pH-Wert der Fließmittellösungen betrug für eine 5%-ige Lösung 6,2 für PCE 1 (kurzkettig), 5,0 für PCE 2 (mittelkettig) und 5,6 für PCE 3 (langkettig). Für erste Adsorptionsuntersuchungen zum Vergleich der verschiedenen Fließmittel wurde der pH-Wert nicht reguliert (Abb. 3). Bei weiterführenden Untersuchungen wurde lediglich PCE 2 verwendet, hierbei wurde der pH-Wert mittels Calciumhydroxid-Lösung auf 12 eingestellt. Die resultierende Calciumkonzentration beträgt ca. 0.01 mol/l sofern nicht anders angegeben. Das angefärbte Fließmittel wurde in einer Konzentration von 1 und 5 %-igen Lösungen verwendet.

Während die fluide Phase in die Flusszelle eingebracht wird, kann simultan die Fluoreszenz im Mikroskop detektiert werden und somit die Verteilung der Fließmittel in Abhängigkeit der Lage und Beschaffenheit der Partikel bestimmt werden. Zur Lokalisierung der Partikel wird ein Bild im Auflichtmodus erzeugt, um dieses im Anschluss mit dem Fluoreszenzbild abzugleichen.
Bei der höchstmöglichen Vergrößerung des Mikroskops (hier: Leica M 2015 FA) wurden ein Anregungsfilter 470/40 und ein Emmisionsfilter 525/50 verwendet. Die Belichtungszeit wurde innerhalb der Messreihen konstant gehalten; zwischen den Messreihen allerdings zwischen 0,5 - 20 Sekunden variiert. Die aufgenommenen Bilder wurden anschließend mit der frei erhältlichen Software ImageJ ausgewertet. Nach Abzug des Hintergrundes und Umwandlung in ein Graustufenbild wurde die Graustufe (0-255) bezugnehmen auf das Maximum (255) als prozentuale Intensität angegeben.

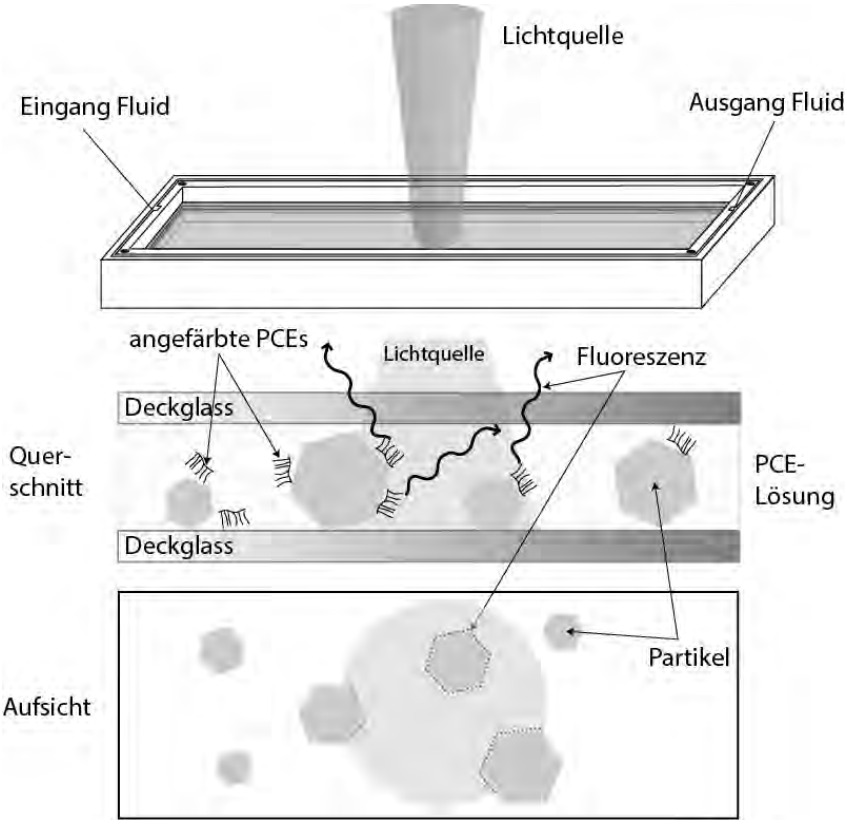


Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus; Darstellung der Adsorption von Fließmitteln auf Partikeln durch Lokalisierung der fluoreszierenden Fließmittel

Um höhere Vergrößerungen zu realisieren wurden mit demselben Setup Messungen im Laserscanning-Mikroskop (Fima Leica, Modell TCSSP mit einem 100er Öl-

Immersionsobjektiv) durchgeführt. Beim Fluoreszenz-Mikroskop handelt es sich um eine aufrechte Bauweise und für die Fluoreszenzanregung wird eine leuchtstarke Quecksilberdampflampe verwendet. Beim Laserscanning-Mikroskop (LSM) handelt es sich um ein inverses Mikroskop, bei dem für die Anregung der Fluoreszenz ein Laser eingesetzt wird, welcher eine deutlich höhere Intensität im Vergleich zur Quecksilberdampflampe aufweist. Auch daraus resultierend ist im LSM somit eine höhere Auflösung als im Fluoreszenz-Mikroskop möglich. Die Auswertung der im LSM ermittelten Bilder erfolgte entsprechend der oben beschriebenen Methodik.

3. Ergebnisse und Diskussion

Es erfolgten Anfärbungen drei verschiedener PCEs welche sich aufgrund ihrer Seitenkettenlänge unterscheiden. Um die unterschiedlichen Wirksamkeiten auf verschiedenen mineralischen Oberflächen zu bestimmen, wurde zunächst im wässrigen Medium angefärbtes Fließmittel in eine Flusszelle eingebracht, in welcher entsprechende Partikel bereits präpariert waren. Abbildung 3 zeigt die Fluoreszenz-Intensitäten der Partikel in Abhängigkeit des verwendeten PCEs. Hierbei wird zunächst deutlich, dass bei allen verwendeten Partikeln die höchste Adsorptivität mit PCE 2 (mittelkettig) erreicht wird. Ferner zeigt sich ein Trend zunehmender Adsorptivität von Quarzmehl, über Kalksteinmehl zu Hüttensandmehl.

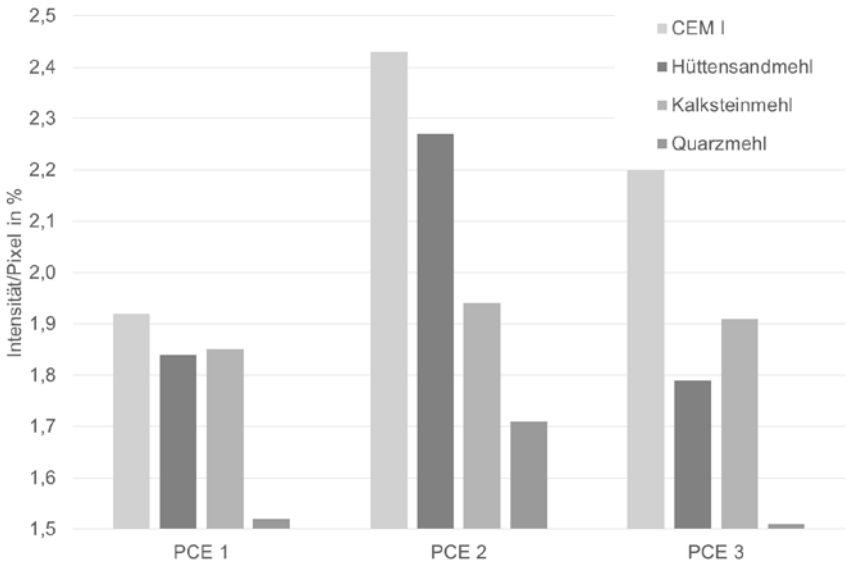


Abb. 3: Darstellung der lichtmikroskopisch ermittelten Fluoreszenzaktivität

Die beste Anlagerung kann bei den Zementpartikeln beobachtet werden. Der pH-Wert wurde in diesen Untersuchungen nicht reguliert; aufgrund der PCE-Verwendung stellt sich ein leicht saurer pH-Wert ein. Die Lösung mit PCE 2 weißt den geringsten pH-Wert auf (5%-ige Lösung: PCE 1 - pH 6,2, PCE 2 - pH 5,0 und PCE 3 - pH 5,6). Das pH-sensitive Fluorochrom zeigt bei diesem pH-Wert (PCE 2) generell eine leicht geringere Intensität im Vergleich zu den pH-Werten der anderen beiden Fließmittel (PCE 1 und PCE 3). Die hier dargestellten Unterschiede zwischen PCE 1-3 sind daher nicht auf unterschiedliche pH-Werte zurückzuführen sondern auf unterschiedliche Adsorptivitäten. Die Adsorptivität wurde hier in neutralen bis leicht sauren Milieu ermittelt, dies entspricht im zementären System einer sehr frühen Phase des Hydratationsprozesses. In zementären Systemen stellt sich im Laufe des Hydratationsprozesses ein pH-Wert

zwischen 12-13,5 ein. Die Intensität des Fluorochroms FITC nimmt nach einem Maximum bei einem pH-Wert von 9-10 bei höheren pH-Werten stetig ab. Für weitere Untersuchungen wurde der pH-Wert auf 12 eingestellt, hierbei muss zwar eine Reduktion der Fluoreszenzintensität in Kauf genommen werden, jedoch entspricht der pH-Wert annähernd dem eines zementären Systems. Das Fließmittel mit der mittleren Kettenlänge (PCE 2) wurde für weitere Untersuchungen verwendet. Die Fluoreszenz-Intensität ist bei dem hier verwendeten pH-Wert von 12 generell niedriger. Die in Abbildung 3 dargestellten Tendenzen der Adsorptivität werden bei diesen pH-Wert allerdings bestätigt. Quarzmehl weist im Allgemeinen eine tendenziell negative Oberflächenladung auf, während Zement oder Kalksteinmehl eine eher positive Oberflächenladung und ein positives Zeta-Potential haben. Aus diesem Grund ist eine schlechtere Adsorptiviät von PCEs mit negativ geladener Hauptkette auf Quarzmehl gegenüber Kalksteinmehl zu erwarten. Die Adsorptivität kann jedoch durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalisalzen durch Anlagerung der Kationen auf Partikeloberflächen gesteigert werden [4]. In zwei Messreihen wurde die Calcium-Konzentration durch Zugabe von Calcium-Formiat eingestellt und die Adsorptivität von PCE 2 auf Kalkstein- und Quarz-Partikeln gemessen. Es ist ein Maximum der Adsorptivität von PCE 2 in Abhängigkeit der Kationenkonzentration festzustellen (Abb. 4).

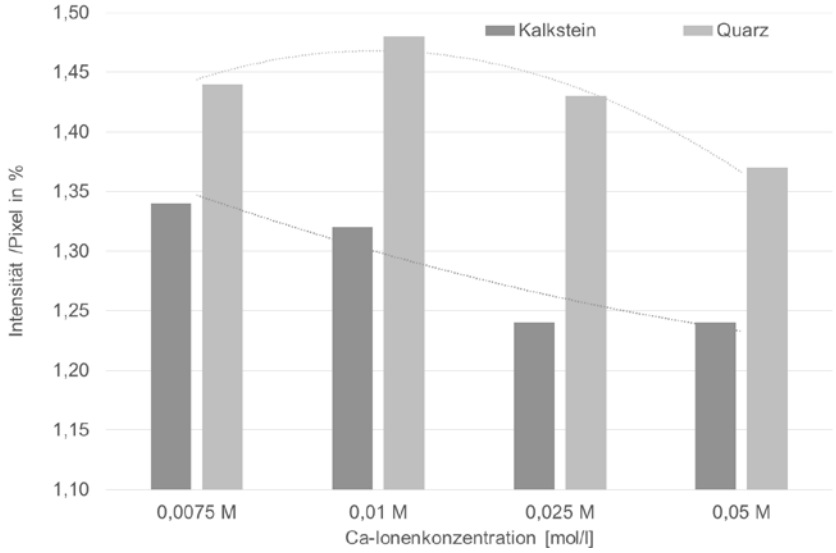


Abb. 4: Unterschiedliche Ca-Konzentrationen und damit steigende Anlagerung von FITC an Quarz- und Kalkstein-Partikeln; ermittelt durch Fluoreszenz-Mikroskop.

Während bei Quarzmehl die maximale Konzentration von 0,01 mol/l festgestellt wurde, liegt die maximale Adsorptivität auf Kalkstein bei einer geringeren Calcium-Ionen-Konzentration. Da Quarz eine tendenziell negativere Oberfläche im Vergleich zum Kalkstein aufweist, kann die Adsorptivität durch Zugabe von Calcium-Ionen zu höheren Konzentrationen noch gesteigert werden, während bei Kalkstein früher eine Sättigung der Oberfläche erreicht wird. Der bereits bei moderaten pH-Werten vorhandene tendenziell negative Ladungscharakter von Quarz wird durch den hohen pH-Wert weiter gesteigert. Nach der maximalen Adsorptivität ist bei beiden Partikeltypen eine Abnahme zu beobachten. Dies wird damit begründet, dass ab einer gewissen Calcium-Ionen-Konzentration sich keine weiteren Ca-Ionen an den Partikeln anlagern können und es durch die Anreichung der Ca-Ionen in der Lösung eine Komplexierung der Fließmittel stattfindet, was zu einer Reduzierung der Anlagerung führt.

Korundpartikel wiesen in Vorversuchen eine deutlich stärkere Adsorptivität auf, weshalb diese in weiterführenden Versuchen insbesondere für zeitlich aufgelöste Versuche genutzt wurden. Aufgrund der höheren Anregungsintensität und dem höheren Auflösungsvermögen wurde ein LSM verwendet. Bei einem pH-Wert von 12 weist auch Korund eine negative Oberflächenladung auf. Durch Zugabe von Ca-Ionen kann die Adsorptivität von PCE 2 gesteigert werden (Abb. 5).

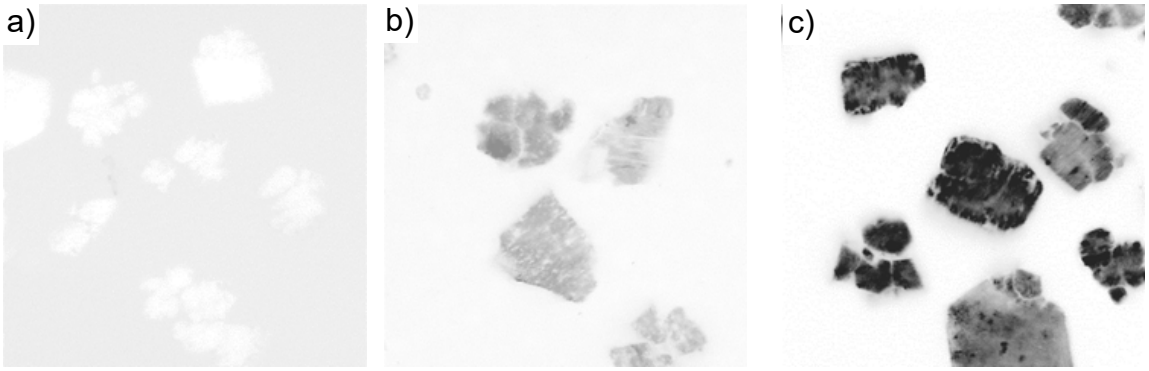


Abb. 5: Unterschiedliche Ca-Konzentrationen und damit steigende Anlagerung von FITC an Korundpartikeln; gemessen mit LSM

Da Korundpartikel aufgrund der starken Adsorptivität deutlich kürze Messintervalle ermöglichen, können in der Flusszelle zeitabhängige Untersuchungen durchgeführt werden. Hierfür wurde in die Flusszelle zunächst eine Calciumhydroxid-Lösung mit einem pH-Wert 12 eingebracht.

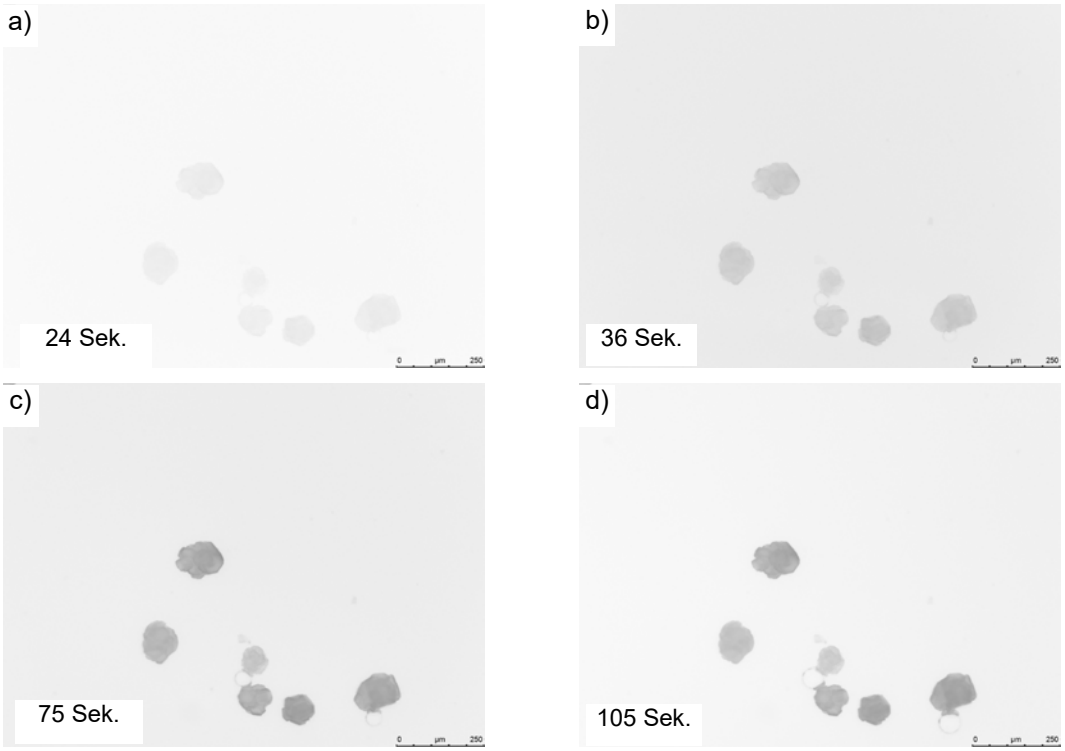


Abb. 6: Zeitliche Abfolge der Adsorption von PCE 2 auf Korundpartikel.

Diese Lösung wurde anschließend mit einer Lösung aus fluoreszierenden Fließmittel (PCE 2), ebenfalls mit einem pH-Wert von 12, verdrängt. In Abhängigkeit der Zeit konnte die zunehmende Anlagerung von PCE 2 auf Korund und gleichzeitig eine Verarmung in der Lösung beobachtet werden (Abb. 6 und 7).
Nachdem die fließmittelfreie Lösung mit der mit angefärbtem Fließmittel (PCE 2) verdrängt wurde, stellt sich die maximale Adsorption nach ca. einer Minute ein. Die Steigerung der Intensität an den Partikeln korreliert mit einer Reduktion der Konzentration der Fließmittel in der Lösung.

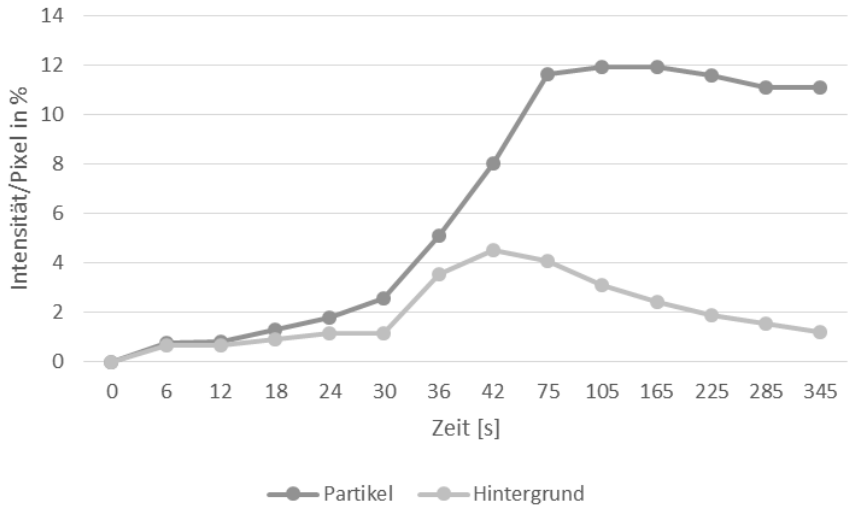


Abb. 7: Zeitliche Entwicklung der Adsorption des PCE 2 auf Korund-Partikeln, gemessen mittels Fluoreszenz-Mikroskop

4. Zusammenfassung und Ausblick

In ersten Versuchen zur Entwicklung einer neuen Messmethode für die in-situ-Ermittlung der Zusatzmittelverteilung in mineralischen Bindemittelsystemen konnten Unterschiede bei der Adsorptivität von Fließmitteln (hier: PCE) auf mineralischen Partikeln in Abhängigkeit von Elektrolytgehalten und pH-Werten aufgezeigt werden. Es wurden unterschiedliche PCEs mit Fluoreszenzmarkern angefärbt und mittels Fluoreszenz-Mikroskop und Laserscanning-Mikroskop auf unterschiedlichen Partikeloberflächen lokalisiert und relativ quantifiziert.
Es konnten ferner zeitliche Entwicklungen von Fließmittel-Adsorptionen beobachtet werden. Zunächst konnte dies nur an Korund-Partikeln im Fluoreszenz-Mikroskop gezeigt werden. Da mit FITC ein pH-Wert empfindliches Fluorchrom vorliegt, welches für pH-Werte in zementären Systemen eine geringe Fluoreszenzintensität aufweist, sollen für weiterführende Untersuchungen pH-Wert-unabhängige Fluorchrome geprüft werden. Kombiniert mit Untersuchungen am Laser-Scanning-Mikroskop, mit welchem stärkere Intensitäten aufgrund der Laseranregung erzeugt werden können, ist davon auszugehen, dass auch der zeitliche Ablauf von Adsorptivitäten an inerten und reaktiven Partikeln in zementären Systemen bestimmt werden kann.
Diese Methodik könnte dann gezielt für die Anpassung von Formulierungen von Hochleistungsbetonen mit diversen inerten und reaktiven Zusatzstoffen zusammen mit leistungsfähigen uns maßgeschneiderten Fließmitteln genutzt werden.

5. Danksagung

Frau Christin Koch sei für die Erhebung einer Vielzahl der hier aufgeführten Daten im Rahmen ihrer Bachelorarbeit gedankt. Ferner sei der Firma MC Bauchemie für die Bereitstellung der unterschiedlichen PCEs gedankt. Für die Messungen am Laserscanning-Mikroskop danken wir besonders Herrn Prof. Dr. Markus Maniak (FB 10, Uni Kassel).

Literatur

[1] Wetzel, A.; Glotzbach, C.; Maryamh K.; Middendorf B. (2015): *Microstructural investigation on the skinning of ultra-high performance concrete*, Cement and Concrete Composites 57, pp. 27-33.

[2] Plank, J.; Pöllmann, K.; Zouaoui, N.; Andres, P. R.; Schaefer, C. (2008): *Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains*. In Cement and Concrete Research 38 (10), pp. 1210–1216.

[3] Plank, Johann; Hirsch, Christian (2007): *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*. In Cement and Concrete Research 37 (4), pp. 537–542.

[4] Plank, J.; Sachsenhauser, B. (2009): *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*. CCR 39 (1), pp. 1–5.

Ansprechpartner/ Autors:

Dr. Alexander Wetzel alexander.wetzel@uni-kassel.de
Johannes Arend
Prof. Dr. Bernhard Middendorf
Universität Kassel
FB14, Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie
Mönchebergstraße 7
34125 Kassel

Sowoidnich, Th., Rößler, Chr., Ludwig, H.-M.

Solubility of C-S-H phases and portlandite in the presence of superplasticizers

1. Introduction

Concrete is the most used material in the world [1]. One of the main admixtures currently applied are superplasticizers [2]. Superplasticizers are utilized both to improve the fluidity during the placement and to reduce the water content of concretes. Both effects have also an impact on the properties of the hardened concrete. As a side effect the presence of superplasticizers affects the strength development of concretes that may be strongly retarded in dependence of the molecular structure of the polymers [3]. This may lead to an ecomomical drawback of concrete manufacturing. One of the open questions is how the solubility of hydration products is affected by superplasticizers. This issue is handled in the present work. In order to simplify the complex interactions occurring during the hydration of Portland cement, the present work focuses on the interaction of superplasticizer, synthetic C-S-H phases and portlandite. Both compounds are the hydration product of tricalcium silicate (C_3S, the main compound of Portland cement clinker). First of all the synthesis of C-S-H phases and finally the solubility experiments are defined.

2. Experimental program

2.1 Raw materials

2.1.1. Superplasticizers

Superplasticizers (SPs) with different molecular architectures were synthesized by radical polymerization (Bozzetto S.P.A., Italy). The copolymers (side chains) are poly(ethylene glycol) units (PEG) with molecular weights of 1000 and 5000 g/mol which corresponds to a repeating of 23 and 114 PEG units, respectively. Also one naphthalene sulfonate based superplasticizer was tested. Table 1 shows the molecular properties of the used superplasticizers. In order to obtain pH neutral solutions the polymers are titrated with NaOH to pH=7.0. Therefore the addition of SPs is associated with introducing Na^+ ions into the system, which is reflected by the right row of Table 1. In experiments these superplasticizers are dosed in different concentrations.
According to Gay and Raphael [4] individual macromolecules of comb copolymers can be described by three structural parameters, namely n (repeating units), N (monomers in the backbone) and P (monomers in side chains). These structural parameters are given in the right rows of Table 1.
Therefore PCE1 is associated with a flexible backbone worm (FBW) conformation, whereas PCE2 can be regarded as a flexible backbone star (FBS).

Table 1:
Properties of the used superplasticizers

SP	Back-bone	Copoly-mer (ester grafting)	Molar Acid/ Copolym.	Molecular weight macro-molecule [g/mol]	Na^+ content per g SP [mmol/l]	N	n	P
PCE1	Methacrylic acid	MPEG 1000	2.9	10,930	21.7±0.6	3.9	8.2	23
PCE2	Methacrylic acid	MPEG 5000	7.2	20,800	14.4±0.5	11.8	2.7	114
PNFS	Naph-thalene sulfonate	-	-	17,900	45.8±1.3	-	-	-

2.1.2. C-S-H phases

Freshly burned CaO and SiO_2 were added (glovebox, N_2 atmosphere) to water in acid cup bottles. The C/S (molar) ratio was adjusted to 1.4. Subsequently, the bottle was tightly sealed and transferred out of the glovebox. After 28 days of reaction at moderate shaking the bottle was transferred back into the glovebox. Then the suspension was filtered (0.45 µm filter, Watman ME 25). For characterization by XRD and wet chemical analysis the C-S-H phases were washed with 2-propanol, filtered (0.45 µm) and dried at 40 °C. XRD experiments were carried out using a Siemens D5000 diffractometer operating with copper radiation at 40 kV and 40 mA. The scanning was performed at a step width of 0.03° 2θ over an angular range from 4 to 70° 2θ with 5 s counting time per step. For chemical analysis the mass loss after heating of C-S-H phases was determined and the solid was analyzed by means of ICP-OES.

Chemical analysis of C-S-H phases reveals that the precipitate comprises of 31.9 m.-% CaO and 24.5 m.-% SiO_2 (and 0.05 m.-% Na_2O). Thus, the molar Ca/Si is 1.4. Additionally, the mass losses were determined to 30.7 and 12.9 at 105°C and 950°C, respectively. XRD measurements shown in Fig. 1 document that only traces of additional phases are formed, i.e. calcite, vaterite, portlandite.

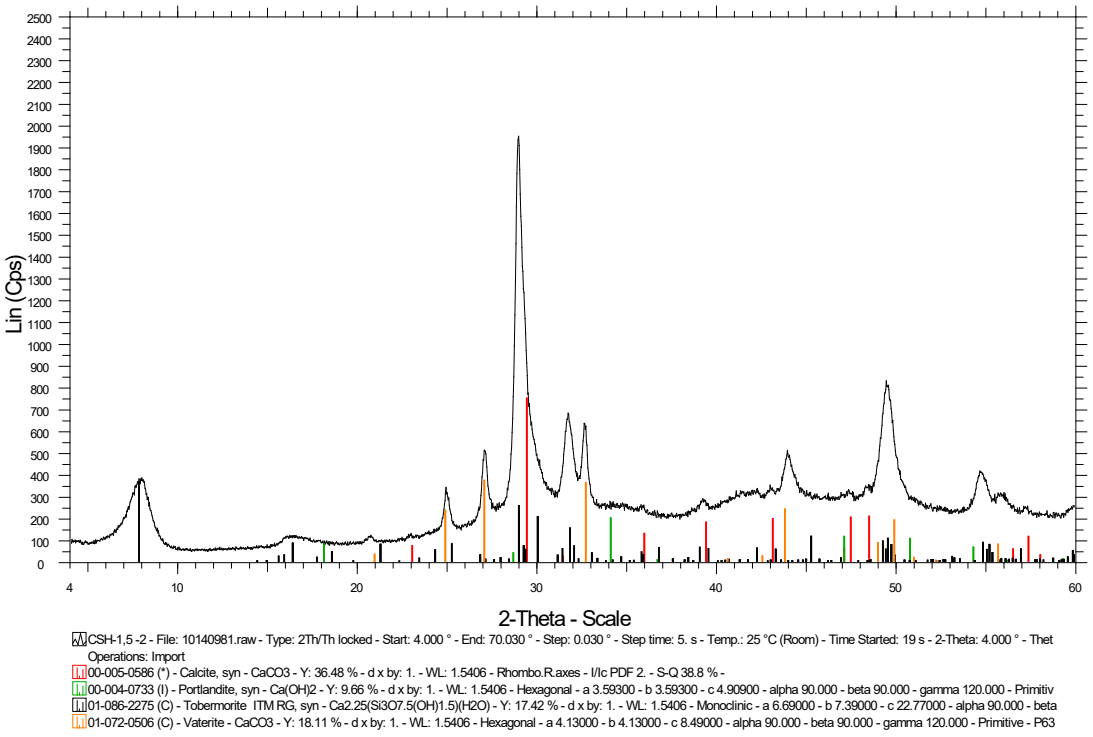


Fig. 1: XRD spectra of synthetic C-S-H phases (black line) showing that pure C-S-H phases with minor traces of additional phases is formed.

2.1.3. Portlandite

Portlandite was purchased by Merck (pure).

2.3. Experimental Process – solubility

C-S-H phases were mixed with water and calcium hydroxide solutions (different concentrations), respectively, in presence or not of SPs (Table 1, various concentrations) for 14 days.
Portlandite was solely mixed with water and SPs for 20 hours. Both suspensions were shaken in sealed containers at temperatures of 23°C and 20°C in case of C-S-H phases and portlandite, respectively. That the solutions were always supersaturated with respect to the solids was ensured by working at l/s ratios of 70 (C-S-H phases) and 80 (portlandite). Thus, in case of complexation of ions from solution, solids can release additional ions into solution. Experiments were stopped by separating a fraction of the suspensions which was then filtered (0.22 µm syringe filter (Carl Roth)). Subsequently, the filtered solutions were acidified for stabilization purposes. Finally all solutions were analyzed by means of ICP-OES. Final concentrations were corrected by the dilution induced by acidifying.

3. Results and discussion

3.1. Solubility of C-S-H phases

3.1.1. Reference without superplasticizers

In the present study the solubility of C-S-H phases is investigated. Therefore, various starting solutions differing in their calcium ion concentration were used. Results are shown in Fig. 2.

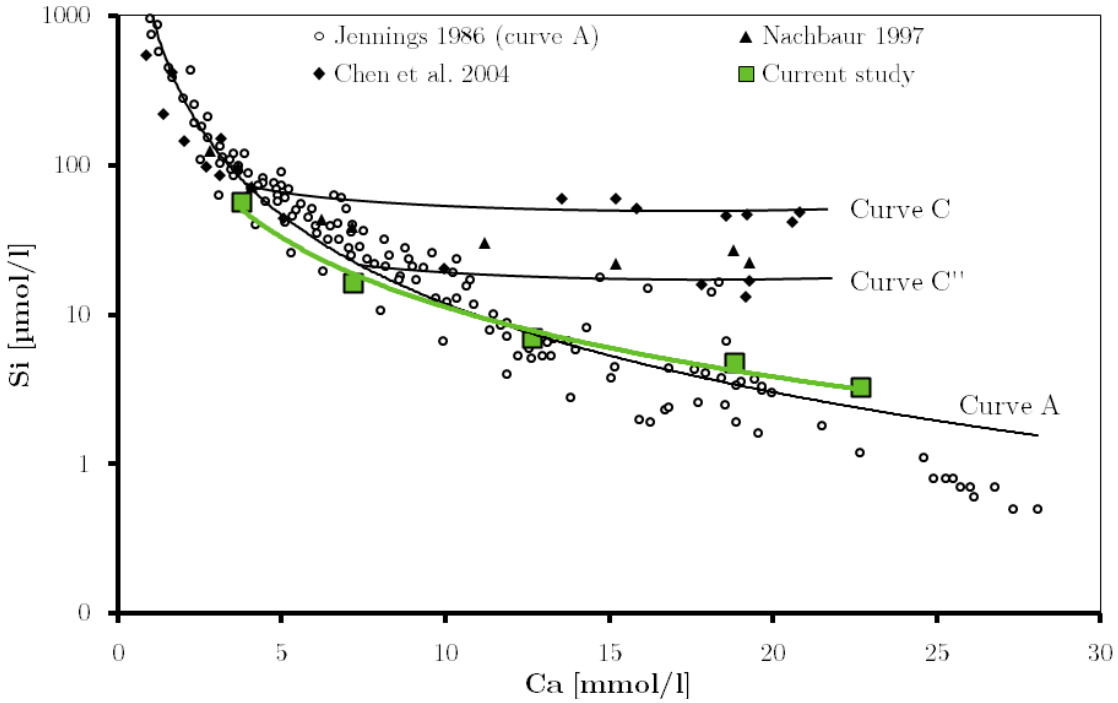


Fig. 2: Solubility of C-S-H phases synthesized in the present study (green filled squares) in comparison to published data. Curve A is drawn by Jennings[5], curve C and C'' by Cheng et al.[6]. Data from Nachbaur[7] can be shown to fall on curve C''. The dissolution of C-S-H phases synthesized in the present study can roughly be described by curve A.

Previous studies report various solubilities of C-S-H phases. The reason for this variability is mainly due to the varying chemical composition of C-S-H phases studied. Barret and Bertrandie[8] refered data from Greenberg et al. [9] and Greenberg and Chang [10] to solubility of C-S-H phases termed 'curve (G)'. Based on data from Fuji and Kondo [11], Brown et al. [12], Halstead and Lawrence 1960, Barret and Bertrandie [13], Suzuki et al. [14], Flint and Wells [15], Roller and Ervin [16] and Taylor [17], Jennings [5] published a slight different solubility curve termed 'curve A', see Fig. 2. Later Chen et al. [6] postulated that additionally curve C, C' and C'' can be drawn. Thereby curve C'' is based on data from Chen et al. [6] obtained by double decomposition experiments and additionally from Roller and Ervin [16] and Greenberg and Chang [10]. It can be demonstrated in Fig. 2 that data from Nachbaur [7] (mix of CaO and SiO_2 with water) surprisingly fall also on curve C''. In addition, curve C published by Chen et al. [6] is obtained by C-S-H formed by hydrating C_3S.

Only from the way of synthesis one would expect that the solubility of the C-S-H phases used in the present study should fall on curve C''. But it is shown by Fig. 2 that the solubility of C-S-H phases synthesized in the present study can be widely described by 'curve A'.

3.1.2 Impact of superplasticizers on dissolution of C-S-H phases

The dissolution of C-S-H phases in the presence of superplasticizers is shown in Fig. 3 as a plot of the Ca-Si relationship in the aqueous phase for PCE1, PCE2 and PNFS. Abbreviations a,b and c refer to low (0.03 g/gCSH), middle (0.13 g/gCSH) and high (0.20 g/gCSH) SP-dosages, respectively.

As demonstrated by results in Fig. 3 the addition of superplasticizers to C-S-H phases leads to an increase of the silicate ion concentrations in the aqueous phase. Generally PCE based superplasticizers shows a stronger effect on silicate ion concentration compared to PNFS. Furthermore, this effect is stronger at low calcium ion concentrations and at increasing SP dosage for PCE1 and PNFS. In contrast at low dosage of PCE2 (series a) an increase in silicate ion concentration at increased calcium ion concentrations is observed. When PCE2 dosage is increased (series b and c) this effect vanishes. PNFS shows only at high dosages (series c) remarkable effects on C-S-H solubility.

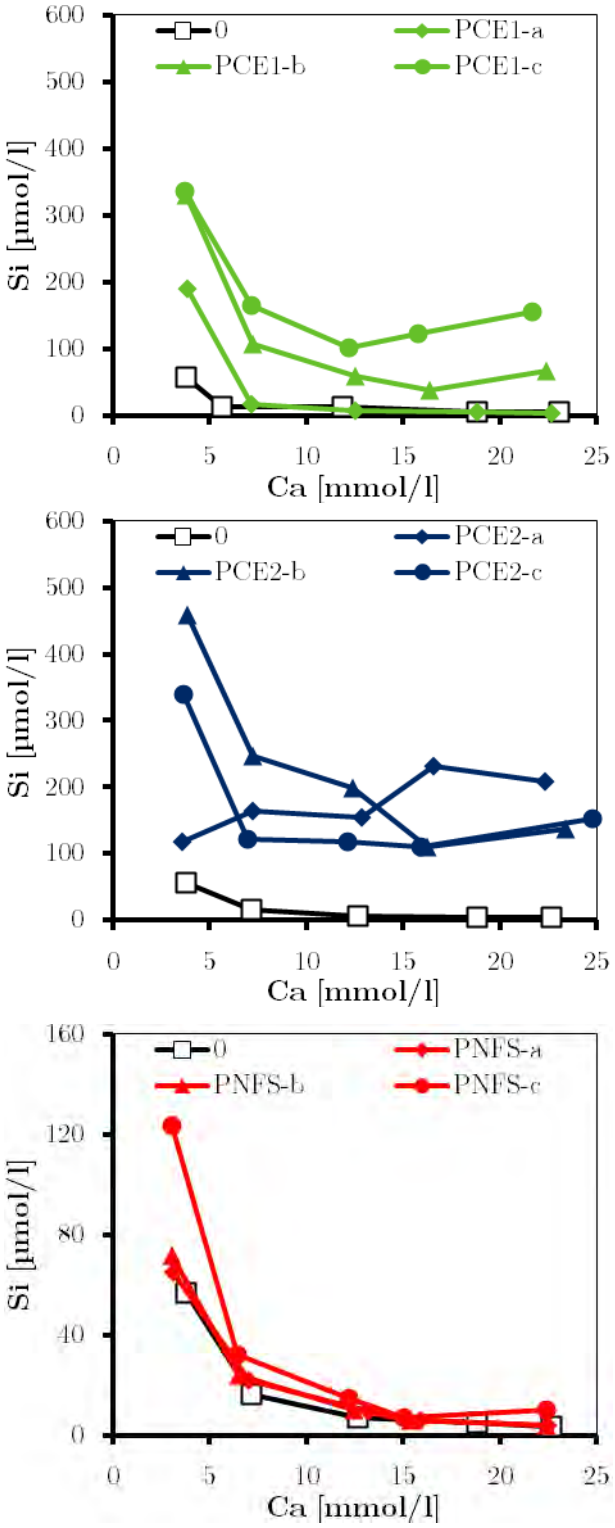


Fig. 3: Impact of superplasticizers (PCE1 (top), PCE2 (middle), PNFS (bottom)) at various dosages (a-low, b-middle, c-high, see text) on calcium and silicon concentrations in the aqueous phase of dissolving C-S-H. It can be seen that at low calcium concentration a larger amount of silicon is released by C-S-H phases when SPs are present.

3.2. Solubility of Portlandite

3.2.1. Reference without superplasticizers

Compared to C-S-H phases the dissolution of portlandite is less complex. The calcium ion concentration of the reference without superplasticizer was determined to 20.1±0.4 mmol/l at a pH of 12.47 and 20°C.

3.2.2 Impact of superplasticizers on solubility of portlandite

Results of the experiments on dissolution of portlandite in the presence of superplastcizers in dependence on the number of functional groups added with the polymers are shown in Fig. 4.

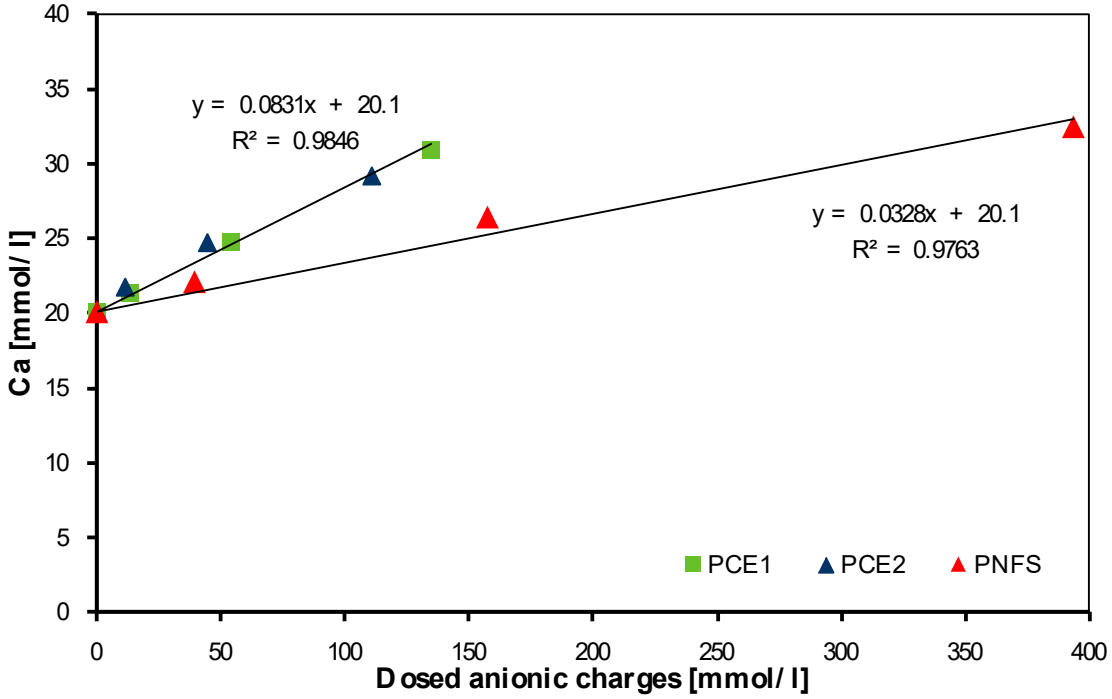


Fig. 4: Impact of superplasticizers on the calcium ion concentration during portlandite dissolution determined by shaking supersaturated portlandite solutions. It is observed that superplasticizer enhance the solubility of portlandite with stronger impact of PCEs than PNFS.

As shown in Fig. 4 the addition of superplasticizers leads to an increase in calcium ion concentration in dependence on type and dosage of superplasticizer. This is in contrast to experiments regarding dissolution of C-S-H and complexation tests in $CaCl_2$ [18] where in both cases a decrease in calcium ion concentration was measured. In the following we discuss the differences in solubility effects caused by SPs between C-S-H phases and portlandite. Then we will focus more on the solubility of C-S-H phases.

It may be surprising why in case of portlandite the presence of polymers increase calcium ion concentration and not in the cases of C-S-H and $CaCl_2$ [18]. Obviously, in $CaCl_2$ solution calcium ions are screened by the functional groups and no additional source is present that impacts ion concentrations. This leads to a decrease in calcium ion concentration. In case of C-S-H phases and portlandite the change in calcium ion concentration in the aqueous phase is a combination of both adsorption of polymers on

surfaces and complexation of calcium ions in solution. It is reasonable to assume that polymers are able to complex calcium from solution and adsorb on C-S-H phases. Adsorption, however, is dependent on the surface area of the solid and on the affinity between surface and polymer. As a result of high affinity and high specific surface area, calcium ion concentrations decrease in C-S-H solubility experiments. In contrast, portlandite has a much lower surface area as compared to C-S-H phases. Thus, the adsorption should be weaker. Based on these assumptions we can interpret data shown in Fig. 4 in the way that portlandite compensate the calcium ion complexation predominantly by additional release of calcium ions into solution.

With respect to the role of polymer architecture this interpretation can be extended. As indicated by the linear fits in Fig. 4 the impact of superplasticizers on the solubility of portlandite can be related to the type of functional group of the polymers. Comparing the slopes it is revealed that carboxy groups cause release of calcium ions in more extent as compared to sulfonic groups. This is in accordance to findings deduced from C-S-H solubility experiments and in experiments addressing complexation of calcium in $CaCl_2$ solutions [18]. There it was shown that only at very low polymer dosages the ability to complex calcium ions is stronger for sulfonic groups compared to carboxy groups. At higher dosages this relation turns over.

In the following only changes in calcium ion concentration are considered without taken into account if these are reduced or increased compared to the reference. From the slopes in Fig. 4 it can be deduced that in case of portlandite lower calcium ion concentrations are screened by polymer's functional groups as compared to C-S-H phases. Hence, 12 carboxy groups are needed to release 1 additional calcium ion from the portlandite crystal. This number is 30 in case of sulfonic groups. Therefore it can be concluded that the impact of superplasticizers on the solubility of C-S-H phases is by factor 2 stronger compared to portlandite. Again this may be the result of different degree of adsorption of polymers, and thus different amounts of non-adsorbed polymers in the aqueous phase that changes calcium ion concentration in solution.

The change in silicon ion concentration in the presence of superplasticizers is more complicated to explain. Basically it can be argued that superplasticizers also complex silicon ions from solution. Alternatively, also sodium introduced by the superplasticizer can lead to increased silicon concentrations. Finally, based on the findings that superplasticizers can induce particle formation in the aqueous phase {Sowoidnich, 2015 #1103} it is possible that nanoscaled C-S-H phases surpasses the filter (0.22 µm pore size) and by that cause artifacts by dissolving additional C-S-H phases. In our next contribution we will focus on these possibilities. All in all it can be concluded that the presence of superplasticizer induces changes in the ion concentrations of dissolving C-S-H phases.

4. Conclusions

In the present work the solubility of C-S-H phases and portlandite in presence of superplasticizers was investigated. Data reveal that superplasticizers induce changes in concentrations of ions in the aqueous phase of dissolving C-S-H phases and portlandite. These changes are based on interactions between polymer's functional groups and calcium ions. Thereby carboxy groups show stronger affinity to calcium as compared to sulfonic groups. The mechanism of changes in ion concentration was discussed in the light of adsorption of polymers on C-S-H phases and portlandite. In this respect it was discussed that during solubility experiments polymers may complex

calcium ions from solution before they can adsorb. Thereby the adsorption is much stronger on C-S-H phases as compared to portlandite which may be the result of the larger surface area of C-S-H. It is finally postulated that the presence of superplasticizers leads to an increased solubility of both C-S-H phases and portlandite by not-adsorbed superplasticizers in dependence of the added number of functional groups.

5. Acknowledgments

The authors would like to thank the DFG for funding the work (LU1652/1-2).

References

[1] E. Gartner, Are There Any Practical Alternatives to the Manufacture of Portland Cement Clinker?, Journal of The Chinese Ceramic Society, 40 (2012) 61-68.
[2] R. Flatt, I. Schober, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) Understanding the Rheology of Concrete, Elsevier Science, Cambridge, Philadelphia, 2012.
[3] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, Cement and Concrete Composites, 29 (2007) 251-262.
[4] C. Gay, E. Raphael, Comb-like polymers inside nanoscale pores, Advances in Colloid and Interface Science, 94 (2001) 229-236.
[5] H.M. Jennings, Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate, Journal of the American Ceramic Society, 69 (1986) 614-618.
[6] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, 34 (2004) 1499-1519.
[7] L. Nachbaur, Thèse de Doctorat, in, Université de Bourgogne, 1997.
[8] P. Barret, D. Bertrandie, Saturated Solutions of Anhydrous Phases in the System Lime-Silica-Water: Example of beta-C2S, Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 3486-3492.
[9] S.A. Greenberg, T.N. Chang, E. Anderson, Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I. Solubility products, The Journal of Physical Chemistry, 64 (1960) 1151-1157.
[10] S.A. Greenberg, T.N. Chang, Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. II. Solubility Relationships in the Calcium Oxide-Silica-Water System at 25°, The Journal of Physical Chemistry, 69 (1965) 182-188.
[11] K. Fujii, W. Kondo, Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (1981) 645-651.
[12] P.W. Brown, E. Franz, G. Frohnsdorff, H.F.W. Taylor, Analyses of the aqueous phase during early C3S hydration, Cement and Concrete Research, 14 (1984) 257-262.
[13] P. Barret, D. Ménétrier, Filter dissolution of C3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water, Cement and Concrete Research, 10 (1980) 521-534.
[14] K. Suzuki, T. Nichikawa, K. Kato, H. Hayashi, S. Ito, Approach by zeta-potential measurement on the surface change of hydrating C3S, Cement and Concrete Research, 11 (1981) 759-764.

[15] E.P. Flint, L.S. Wells, Study of the system CaO-SiO2-H2O at 30 C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, Bureau of Standards Journal of Research, 12 (1934) 751-783.
[16] P.S. Roller, G. Ervin, The System Calcium Oxide-Silica-Water at 30°. The Association of Silicate* Ion in Dilute Alkaline Solution, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 461-471.
[17] H.F.W. Taylor, 726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures, Journal of the Chemical Society (Resumed), (1950) 3682-3690.
[18] T. Sowoidnich, T. Rachowski, C. Rößler, A. Völkel, H.-M. Ludwig, Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems, Cement and Concrete Research, 73 (2015) 42-50.

Authors

Dipl.-Ing. Thomas Sowoidnich thomas.sowoidnich@uni-weimar.de
Dr.rer.nat. Christiane Rößler christiane.roessler@uni-weimar.de
Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig horst-michael.ludwig@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Müller, M.; Lang, G.

Optimization of dry-mix formulations based on various binder systems by use of tailor-made PCE-based superplasticizers

1 Introduction

Modern high-performance dry-mix formulations such as self-levelling compounds and tile adhesives can comprise up to 20 different ingredients. Dry mortar manufacturers make considerable experimental efforts not only during the initial development of a mix design. Extensive and continuous recipe maintenance is required due to technical (e.g. changing binder properties), ecological (e.g. reduced indoor emissions, EC 1PLUS label, Blue Angel, LEED) and economic reasons (e.g. formulation cost optimization). These efforts can be significantly reduced by targeted selection of suitable dry mortar components and the knowledge of their potential interactions.

One of the fastest developing additive segments is superplasticizer based on polycarboxylate ether (PCE). Besides various technical and economic advantages of PCE's versus conventional flow agents, their success is due to EHS-related advantages. In this regard, in particular the formaldehyde issue has to be mentioned which requires the exchange of melamine-based products according to the REACH regulation [1, 2, 3]. PCE's can be described as polymers similar to a comb in shape. By varying the polymer structure, the properties of the resulting superplasticizer can be influenced. The main parameters which are varied thereby are the length and nature of the polycarboxylic acid backbone and the length and number of side chains used. These essential properties can be adjusted for each application. In addition, the PCE technology allows target-oriented combination of different polymer structures, as shown e.g. in [4]. This allows adjusting essential characteristics tailored to the respective application.

First-generation PCE powders – which were commercially available in the early 2000's – performed well in ordinary Portland cement systems. In binder systems with high C_3A, high alkali and/or high sulphate content and in combination with retarders, in particular citric acid, performance losses and undesired side-effects like set-retardation were seen, instead.

An extensive laboratory evaluation of 13 different commercially available superplasticizers in 13 representative dry-mix application systems was performed, generating more than 3000 individual data. In the following, selected study results are presented which have also been published in [6]. In focus are especially high-performance dry-mix formulations for flooring applications based on ternary and gypsum binders.

2 Methods

All used PCE-based superplasticizers are commercially available products (Sika ViscoCrete Powders). Standardized lab-test methods were applied to evaluate fresh and hardened mortar properties, including:

- Slump flow and workability time using EN ring (SLU) or Hägermann cone (SLS)
- Flow time using 6 mm Ford cup
- Fresh mortar density and air content
- Start and end of setting by Vicat method
- Compressive and flexural strength using 40x40x160mm prisms

In addition, the structure development was continuously evaluated using ultrasonic testing method.

3 Results and Discussion

In the following, the mortar test results for two dry-mix systems are presented and discussed:

- Self-levelling underlayment (SLU) based on ternary binder system (CAC-C$-OPC)
- Self-levelling screed (SLS) based on natural anhydrite

3.1 SLU based on Ternary Binder System

The selected ternary binder system is widely used in the dry mortar industry for applications like high performance floor levelling compounds. It consists of calcium aluminate cement (CAC) as the major component in combination with calcium sulphate (C$) and with minor amounts of ordinary Portland cement (OPC), see **Table 1**.

Tab. 1: *SLU dry-mix formulation*

Component	**%**
Portland cement (CEM I 42.5R)	4.00
Calcium aluminate cement	16.00
Alpha hemihydrate	5.00
Sand 0.1-0.4 mm	44.00
Limestone filler	29.xx
Redispersible powder	1.50
Activator Lithium carbonate	0.06
Retarder combination	0.12
Stabilizer combination	0.06
Superplasticizer	variable
Defoamer	0.05

During hydration of the binder components predominantly ettringite ($C_3A{\cdot}3C\$\cdot32H$) is formed. It incorporates a high amount of water, resulting in rapid hardening and rapid drying of the mortar as well as excellent shrinkage compensation behaviour. [7] To fulfil the strength requirements of the hardened mortar, the water-demand of the dry mortar is limited to 21%. Consequently, a superplasticizer is necessary to reach the required fresh mortar properties, in particular the self-levelling effect. A selected range of PCE-based superplasticizers was evaluated. The most relevant rheological parameters of the SLU are described by

- Water reducing power (corresponding measure: initial slump flow)
- Slump keeping effect (corresponding measure: slump flow at different times)
- Viscosity influence (corresponding measure: flow time) of the different PCE's.

For the interpretation of the test results it is important to know, that both EN rings for the flow tests are filled immediately after mixing. One is pulled right after that, the second after 30 minutes. As shown in **Figure 1**, different PCE dosage amounts are required to reach the targeted initial flow and workability time. The most effective PCE's (with the lowest dosage amount) tendentially also reach shorter flow times than those polymers which need to be dosed much higher.
The different polymers do not only have an individual effect on the rheological properties of the fresh mortar, they also have an individual influence on the setting, hardening and strength development (see **Figure 2** and **Figure 3**).

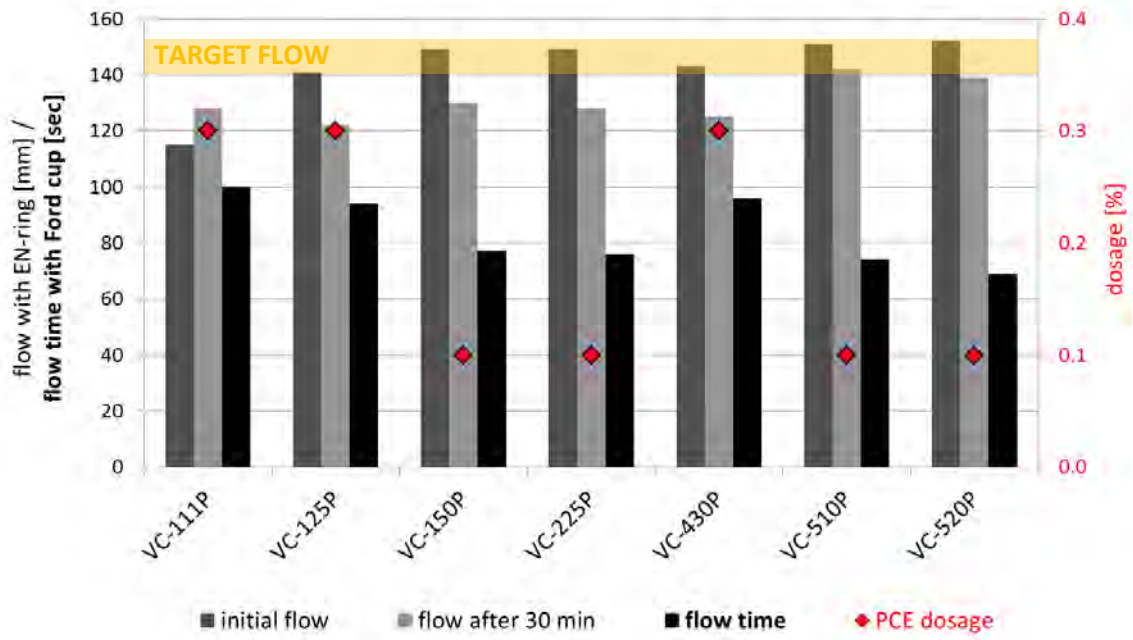


Fig. 1: *Slump flow over time and flow time using different PCE's; dosage adjusted to the initial flow requirements*

Nevertheless, there is a tendency that the more effective a PCE is (resp. the lower its dosage is), the less it retards the binder setting. This is accompanied by improved strength development of mortars formulated with the suitable polymers. For the correct interpretation of the results it must be added, that all hardened and dried mortars had constant raw density of 2.08±0.005 g/cm^3, accordingly similar air content.

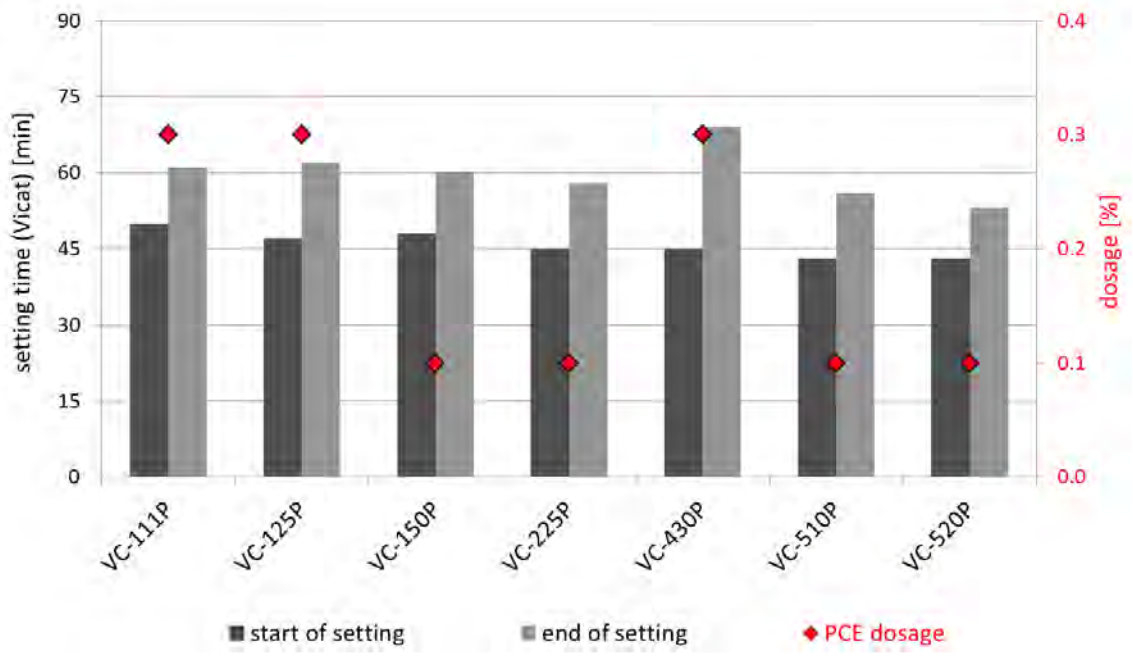


Fig. 2: *Start and end of setting of the mortar using different PCE's (dosage adjusted to the initial flow requirements)*

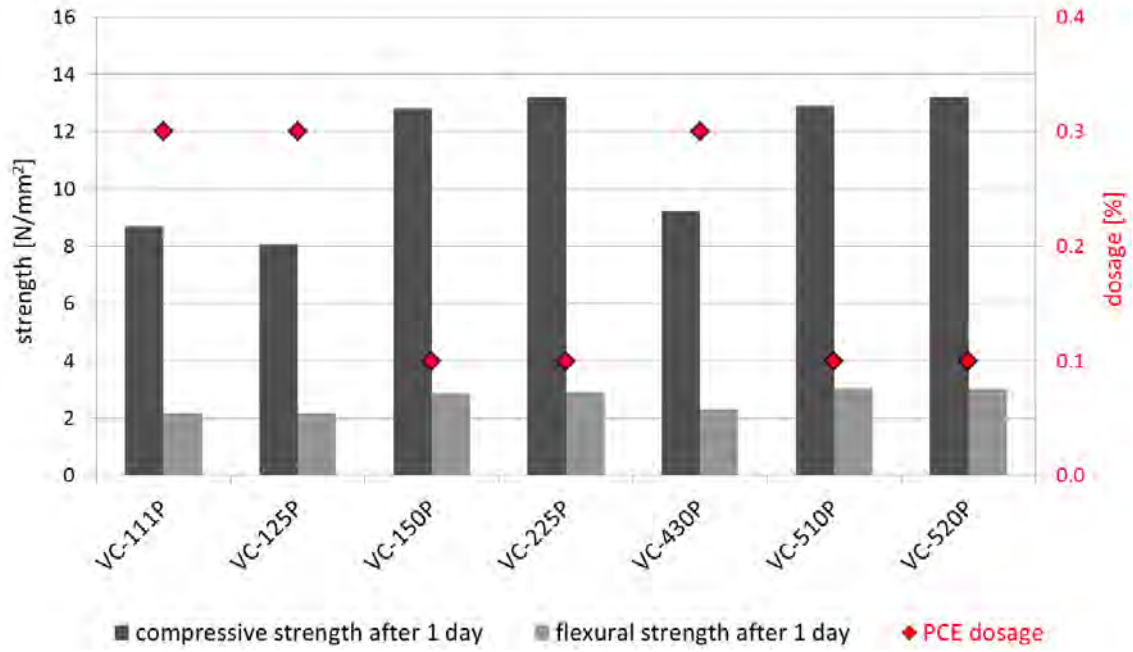


Fig. 3: *1-day-strength of the mortar using different PCE's (dosage adjusted to the initial flow requirements)*

In the given example, a self-levelling underlayment based on a ternary binder system, Sika ViscoCrete-510 P fulfils the requirements best: the target slump flow is reached with low dosage, the workability time of 30 minutes is given, the fresh mortar has low viscosity and the mortar is characterized by unaffected setting behaviour and excellent strength development.

3.2 SLS based on Natural Anhydrite

In contrast to calcium sulphate hemihydrate ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$, e.g. gypsum plaster), anhydrite ($CaSO_4$) reacts slowly with water and usually turns not fully into gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). This is due to the relatively low solubility difference of anhydrite and dihydrate. For applications of anhydrite in the construction industry, the reaction rate must therefore be increased significantly; anhydrite must be stimulated. This is possible in principle by a finer milling of the anhydrite raw material and by changing the solution conditions, for example due to the addition of various salts (activator). Since the first option is very energy intensive, various salts are added to anhydrite formulations for the flow screed production. [8, 9]
In the given case, a mixed activation – including sulphatic (K_2SO_4) and alkaline component (CEM I) – is applied (see **Table 2**). To fulfil the strength requirements of the hardened mortar, the water-demand of the dry mortar is limited to 15%.

Tab. 2: *SLS dry-mix formulation*

Component	**%**
Natural anhydrite	42.00
Sand 0/4 mm	56.xx
Activator I (CEM I 42.5R)	1.00
Activator II (K_2SO_4)	0.40
Superplasticizer	variable
Defoamer	0.01

A selected range of PCE-based superplasticizers was evaluated. The most relevant rheological behaviour of the SLS is described by the water reducing power (initial flow) and the slump keeping effect of the different PCE's. During flow testing, the mixed material was left in the covered mixing vessel and mixed again shortly with low mixing intensity (15 sec at Hobart mixer level 1) before the next slump flow test was performed (after 30 and 60 minutes). Selected test results are presented in **Figure 4**. In case of those PCE's, which are tailor-made for cementitious applications (e.g. Sika ViscoCrete-1XX P series), inefficiently high dosage is required to reach the targeted initial flow of the anhydrite screed. These mortars show a further increase in flow during the first hour. This effect – known as after-wetting – can lead to undesired sedimentation and bleeding during screed installation causing inhomogeneities and surface film formations. In some formulations, on the other hand, this can help to achieve longer consistency preservation. If combined with a PCE with strong initial flow, both effects can eliminate each other, as exemplary proven in [5].

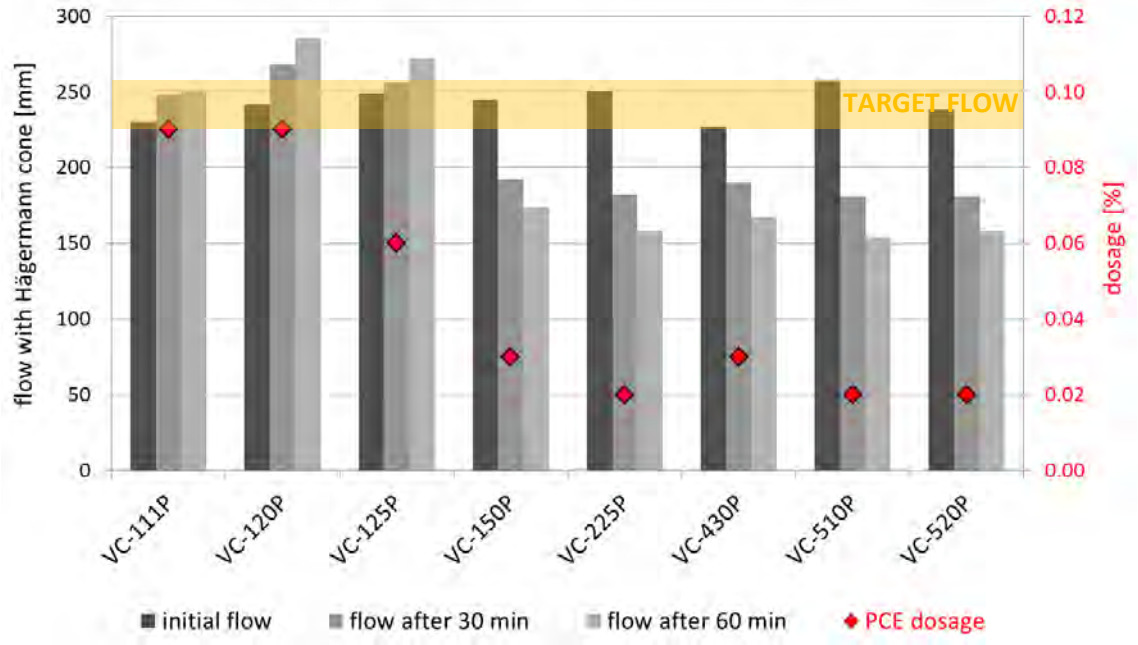


Fig. 4: *Screed flow behaviour over time using different PCE's; dosage adjusted to the initial flow requirements*

In case of some polymers, too high dosage also causes retardation of the binder setting and hardening (see VC-120 P in **Figure 5**), leading to green strength losses (see VC-120 P in **Figure 6**). For the screed manufacture that means: If the room climate during screed installation allows drying of the screed – in particular at higher temperatures and/or air flow – even the final strength of the screed can be reduced.
PCE's tailor-made for calcium sulphate based dry-mixes, on the other hand, reach the initial flow requirements of the anhydrite screed at lower dosage level (78% lower dosage in case of VC-510 P, see **Figure 4**) Assuming equal PCE prices, these solutions result in significantly lower formulation costs. In contrast to the previously described after-wetting and set-retardation, these PCE's liquefy the mortar predominantly in the first minutes. Already within the first hour, the screed flow is reducing (see e.g. VC-510 P after 30 and 60 min in **Figure 4**) and its strength starts developing (see **Figure 5** and **Figure 6**). For the screed manufacture that means: Once the mortar is mixed with water, pumped to the place of installation and

homogeneously distributed, the unhindered binder setting and hardening starts. This can contribute to quicker construction progress and thus increased construction process efficiency.

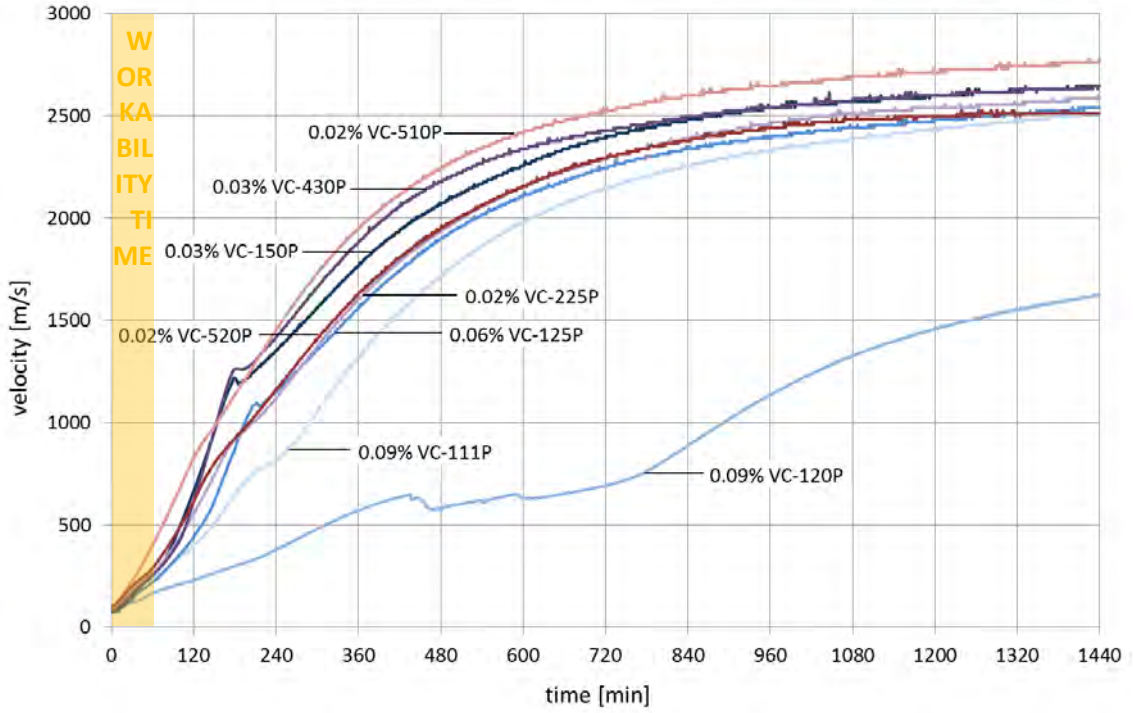


Fig. 5: *Continuous evaluation of the screed structure development process using different PCE's (dosage adjusted to the initial flow requirements) by ultrasonic transmission*

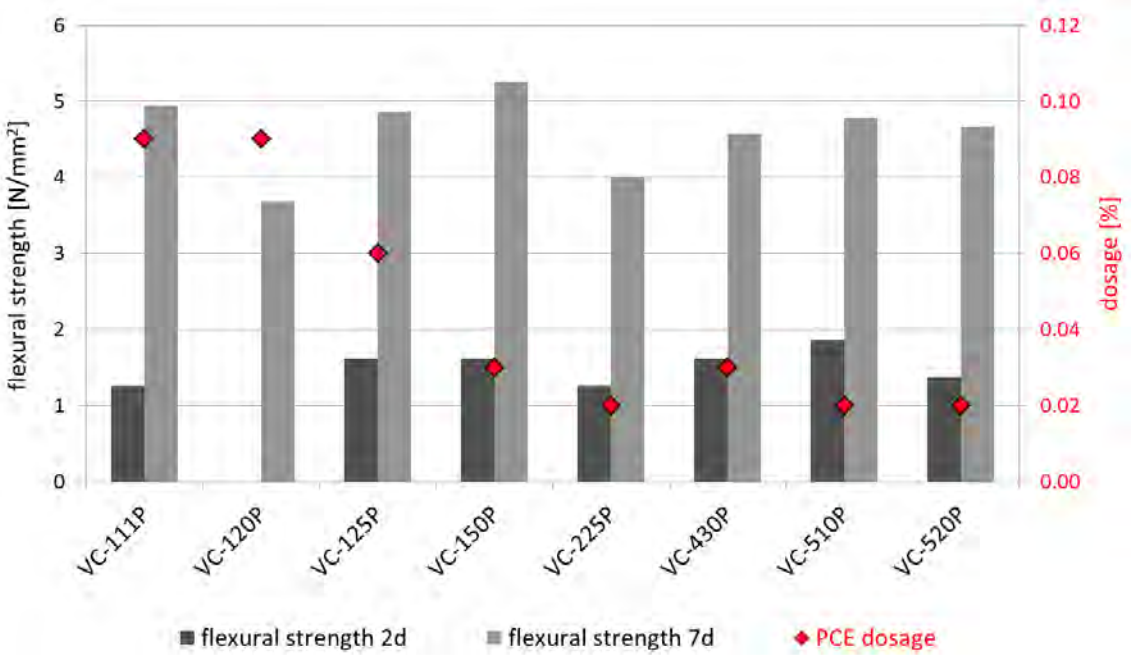


Fig. 6: *Flexural strength of the screed over time using different PCE's (dosage adjusted to the initial flow requirements)*

In the given example, a self-levelling screed based on natural anhydrite, Sika ViscoCrete-510 P fulfils the requirements best: the target slump flow is reached with low dosage, the workability time is sufficient and the mortar is characterized by unaffected setting behaviour and excellent strength development.
Nevertheless, in cases where the applicator requires longer workability time, the combination of two polymers (e.g. VC-510 P and VC-125 P or VC-430 P) has been proven to be a very efficient option, see [5].
Furthermore, the setting time can be perfectly adjusted by using a gypsum set-retarder like Sika Retardan. As known from application, the setting-time adjustment with a retarder in combination with a very effective superplasticizer results in significantly higher early strengths than using a less effective melamine-based plasticizer with set-retardation as side effect. This means that, unlike melamine, the new polycarboxylate types have no negative effect on the gypsum crystal structure formation. Depending on the binder composition, the necessary ViscoCrete Powder dosage rates are then only at 15 to 20 % of the original melamine dosage rates. In addition to the resulting cost savings, formaldehyde-free and thus future-proof screed recipes can be produced with ViscoCrete Powders without having to compromise on quality.

4 Conclusions

Superplasticizers based on PCE-technology can be perfectly tailored to the intended purposes. During dry-mix mortar formulation development and/or adjustment, first targeted selection of the appropriate additives according to their intended purpose is crucial. Beyond that, all relevant mortar processing requirements as well as excellent and damage-free final product properties has to be taken into consideration. The dosage of other dry-mix components – in particular other additives such as accelerators, retarders, defoamer or stabilizer – may be necessary to adapt to further optimize technical performance and formulation costs.
From the perspective of the dry mortar manufacturer, additives with a broad spectrum of applications are interesting because often limited raw material storage facilities are available in the individual plants. In subordinated formulations a higher dosage is tolerated then. The screening in 13 different dry-mix application systems has shown that both, high PCE performance and a broad spectrum of applications can be fulfilled (e.g. Sika ViscoCrete-510 P).
Dry mortar manufacturers are expected to continue their cost reduction initiatives to remain competitive. This includes the evaluation of alternative raw material sources. At the same time, the cement industry is creating incentives for their customers to switch to new blended cements with reduced CO_2 footprint. These and other conditions, including EU regulations like REACH, create new challenges for all dry mortar manufacturers. They are advised to actively involve relevant raw material suppliers in the solution finding process at an early stage.

References

[1] *Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)*

[2] Reul, H.: *Formaldehyd in der Innenraumluft – ein wieder aktuelles Problem*. Der Bausachverständige; Part 1: No. 2-2014, pp. 18-23; Part 2: No. 2-2014, pp. 15-18

[3] *Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten*. Veröffentlichung des Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB), Stand 2015

[4] Hampel, Ch.; Zimmermann, J.; Müller, M.: *Optimization of plasticizers for gypsum applications.* ZKG International, No. 02-2013, pp. 56–61

[5] Müller, M.: *Coordination of high performance additives in drymix recipes: The "spice" of drymix mortars.* ZKG International, Drymix Special, No. 01-2013, pp. 38-44

[6] Müller, M.; Lang, G.: *Targeted selection of PCE-based superplasticizers for dry mortars based on various binder systems.* Proceedings to 3rd European Mortar Summit. Lisbon, May 21st, 2015. pp. 14-23

[7] Bertrand, L.; Taquet, P.: *Binders' interactions and hydration mechanism in CAC-based drymix formulations.* Drymix Mortar Yearbook 2014, pp. 22-33

[8] Wtorov, B.; Fischer, H.-B.; Stark, J.: *Zur Anregung von Naturanhydrit.* Proceeding to 14th Ibausil, 2000, Weimar/Germany, volume 1, pp. 1069-1082

[9] Altmann, H.-D.: *Anhydritbaustoffe. Fließestriche aus Calciumsulfat-Bindemitteln.* Estrich-Technik, 12/1993

Authors:

Dr. Markus Mueller
mueller.markus@ch.sika.com
Sika Services AG
Tueffenwies 16
8048 Zurich
Switzerland

Gerhard Lang
lang.gerhard@de.sika.com
Sika Deutschland GmbH
Peter-Schumacher-Str. 8
69181 Leimen
Germany

Schirmer, U., Osburg, A.

Wirkungsweise nicht-ionisch stabilisierter Polymere in Zementleimen – Adsorptionsmechanismen und Filmbildung

1. Einleitung

Der Einfluss polymerer Additive auf die makroskopischen Eigenschaften zementärer Systeme wurde in zahlreichen Untersuchungen erforscht und für die Anwendung in der Baupraxis nutzbar gemacht. Die Vielzahl der verfügbaren polymeren Additive, Zementsorten und Zusatzstoffe macht es jedoch erforderlich, grundlegende Wirkmechanismen der einzelnen Bestandteile von polymeren Additiven hinreichend zu klären, um bereits im frühen Stadium der Planung effiziente und den Anforderungen angepasste Rezepturen zu entwickeln.
In diesem Zusammenhang bestimmt im frühen Stadium der Hydratation vordergründig das Adsorptions- und Filmbildungsverhalten die Mikrostrukturausbildung von polymermodifizierten Mörteln und Betonen (PCC), so dass insbesondere die Bestimmung von Affinitäten von Polymerpartikeln zu den verschiedenen mineralischen Oberflächen im Fokus der Untersuchungen stand.
Zur Beschreibung der Wechselwirkungen auf mikrostruktureller Ebene und zur Klärung der Wirkungsweisen nicht-ionisch stabilisierter Polymere im organisch-mineralischen Mischsystem gaben elektrokinetische Titrationsexperimente Aufschluss über die Änderung der Oberflächeneigenschaften der mineralischen Ausgangsstoffe bei Zugabe von nicht-ionischen Schutzkolloiden und nicht-ionisch stabilisierten Polymerdispersionen. Die Anzahl nicht adsorbierter, in der Flüssigphase dispergiert vorliegender Polymerpartikel wurde spektralphotometrisch ermittelt.
Ergänzend wurde die zeitabhängige Oberflächenbelegung von Zementpartikeln mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen dargestellt und die Erscheinungsform und das Filmbildungsverhalten der Polymerpartikel qualitativ bewertet. Im Ergebnis der Untersuchungen konnten verschiedene Aspekte der Mikrostrukturausbildung als Kombination aus chemischen und physikalischen Repressionen methodisch erfasst und die Wirkungsweise nicht-ionischer Schutzkolloide weitestgehend geklärt werden.

2. Ausgangsmaterialien
2.1 Polymere Komponenten

Bei den verwendeten Polymerdispersionen handelte es sich um schutzkolloidstabilisierte Systeme auf der Basis von Vinylacetat/Ethylen (VAc/E), die hinsichtlich ihres Molekulargewichtes und der Teilchengröße identisch waren. Diese von der Wacker Chemie AG Burghausen speziell für die Untersuchungen zur Verfügung gestellten Modelldispersionen variierten in Hinblick auf die Zusammensetzung lediglich im Gehalt des als Schutzkolloid eingesetzten, teilverseiften Polyvinylalkohols (PVOH) und enthielten keine weiteren Additive. Die Bezeichnungen der Polymerdispersionen, sowie die Gesamtheit der Kenndaten sind in Tab. 1 aufgelistet.

Tab. 1:
Kenndaten der Polymerdispersionen

Bezeich-nung Disper-sion	Polymer-art	Feststoff-gehalt [%]	Molekular-gewicht [g/mol]	Teilchen-größe [nm]	T_G [°C]	PVOH-Gehalt [%]	Ladung [C/g]
MD A	VAc/E	58	400.000 – 500.000	1000	16	1,83	$-4{,}6\cdot10^{-4}$
MD B	VAc/E	53			-4,5	3,25	$-2{,}7\cdot10^{-3}$

Des Weiteren standen der zur Stabilisierung der Polymerdispersionen eingesetzte, teilverseifte Polyvinylalkohol und zu Vergleichszwecken ein vollverseifter Polyvinylalkohol zur Verfügung, die hinsichtlich ihrer Wirkung auf die elektrokinetischen Eigenschaften von Zementpartikeln in Wasser untersucht. Die Ladungen der wasserlöslichen Makromoleküle wurden im Vorfeld mit dem Particle Charge Detector der Firma Mütek bestimmt. Bei diesen Messungen erfolgt die Titration eines Polyelektrolyten, in diesem Fall PolyDADMAC, bis der isoelektrische Punkt der Lösung erreicht ist. Die charakteristischen Kenndaten der beiden Polyvinylalkohole zeigt die Tab.2.

Tab. 2:
Kenndaten der Schutzkolloide

Bezeichnung	Schutzkolloid	Molekulargewicht [g/mol]	Hydrolysegrad	T_G [°C]	Ladung [C/g]
PVOH 1	PVOH	20.000 – 25.000	88 (teilverseift)	14	$-2\cdot10^{-3}$
PVOH 2	PVOH		98 (vollverseift)	31	$-1{,}5\cdot10^{-3}$

2.2 Mineralische Komponenten

Der verwendete Portlandzement Milke der Firma HeidelbergCement AG war ein CEM I 52,5 R. Dieser zeichnete sich durch eine hohe Qualität und Konstanz in der Zusammensetzung aus und beinhaltete nur wenige Nebenbestandteile, die sich negativ auf die Untersuchungsergebnisse hätten auswirken können. Für die Darstellung sämtlicher Ergebnisse, die unter Verwendung des Milke-Zementes generiert wurden, wurde die Abkürzung „Mi“ gewählt.
Es ist bekannt, dass in Abhängigkeit von der Zementart dieselbe Dispersion unterschiedliche Eigenschaften bewirken kann. Aus diesem Grund wurden auch die Wechselwirkung zwischen den polymeren Systemen und einem handelsüblichen Kalksteinmehl (Bezeichnung: KSM) untersucht, welches zum Bespiel als Kompositmaterial in CEM II – Zementen verwendet wird.

Die chemische Zusammensetzung des Zementes und des Kalksteinmehles sowie deren physikalische Eigenschaften, wie die Partikelgröße, die Reindichte und die spezifische Oberfläche, sind in Tab. 3 und Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 3:
Chemische Zusammensetzung des Zementes und des Kalksteinmehles in [%]

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3	MgO
Mi	65,5	23,1	4,0	1,4	0,69	0,2	3,3	0,9
KSM	70,6	16,4	6,3	2,0	1,54	0,45	0,9	1,8

Tab. 4:
Physikalische Eigenschaften des Zementes und des Kalksteinmehles

Material	Reindichte [g/cm³]	Spezifische Oberfläche [cm²/g]	Partikelgröße x_m [µm]
Mi	3,15	5370	10,6
KSM	2,74	5380	23,7

2.3 Flüssigphasen der Zementleim und Kalksteinmehlleime

Die Wechselwirkungskräfte zwischen dispergierten Partikeln hängen in hohem Maße von der chemischen Konstitution des Dispergiermediums ab. Insbesondere in Hinblick auf die elektroakustische Bestimmung des Zetapotentials (ζ-Potential) spielt daher die Ionenkonzentration der Zementleimporenlösung eine zentrale Rolle für die Bewertung der Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden die Ionenkonzentrationen der Porenlösung eines Zementleimes (w/z = 0,6) und der Flüssigphase einer Kalksteinmehlsuspension (w/KSM = 0,6) zum Startzeitpunkt einer Zetapotentialmessung (15 Minuten nach dem Anmischen) mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt (siehe Tab. 5).

Tab. 5:
Ionenkonzentration der Zementleimporenlösung und der Flüssigphase einer Kalksteinmehlsuspension 15 Minuten nach dem Anmischen

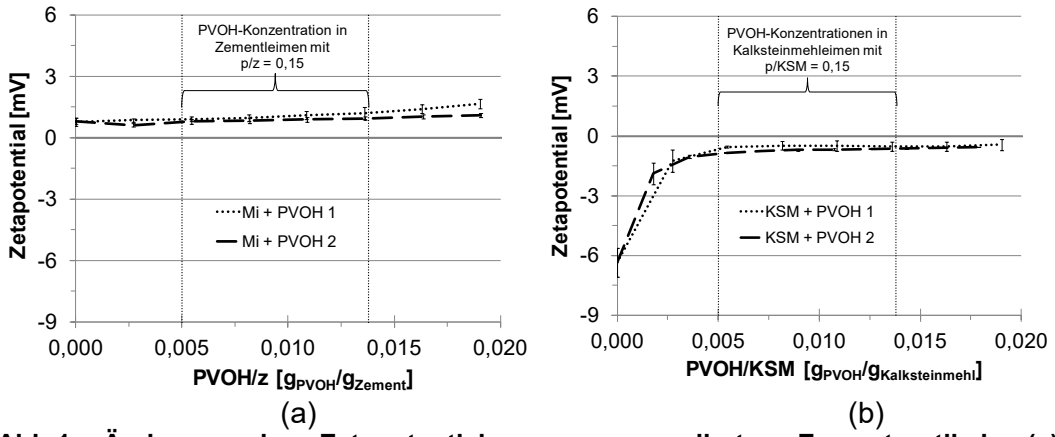
Suspension	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Na [mg/l]	Mg [mg/l]	S [mg/l]
0-Mi	1084	4778	332	0,2	1216
0-KSM	676	284	108	0,45	528

3 Experimente und Ergebnisse
3.1 Elektroakustische Bestimmung des Zetapotentials

Zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften polymerer und mineralischer Partikel und zur Untersuchung der Wechselwirkungen beider Komponenten fand die Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektroakustik statt. Die Durchführung der Zetapotentialmessungen erfolgte mit dem DT 1200 der Fa. Dispersion Technology Inc., (USA). Zu Beginn jeder Messung wurde die Zetapotential-Sonde mit 10%igem kolloidalen Silica (Silica Ludox) kalibriert. Im Anschluss an die Kalibrierung erfolgte die Bestimmung des ionodalen Hintergrundes (IVI) der jeweiligen Flüssigphase der verschiedenen kolloidalen Systeme, bevor letztendlich der kolloidale Vibrationsstrom

(CVI), der durch die Partikel bewirkt wird, gemessen und das Zetapotential berechnet wurde. In Abhängigkeit von der Stabilität des zu untersuchenden Systems wurden zwei Anordnungen der Zetapotentialsonde gewählt. Die Untersuchungen der stabilen Polymerdispersionen, sowie die Kalibrierung und die Bestimmung des Hintergrundes erfolgten mit einem Aufsatz, welcher direkt auf der Sonde fixiert wird. Instabile, zur Sedimentation neigende Systeme, wie die Zement- und Kalksteinmehlleime, wurden in eine Messkammer gefüllt, in die die Zetapotentialsonde integriert und eine Peristaltikpumpe angeschlossen wird, so dass die Suspensionen während der Messung ständig umgewälzt wurden. Experimente, bei denen Polymerdispersionen oder PVOH-Lösungen schrittweise zu Zement- oder Kalksteinmehlleimen titriert wurden, erfolgten ebenfalls mit dieser Anordnung, wobei der Wasser/Feststoff-Gehalt auf 0,6 festgelegt wurde und die Titration der polymeren Additive in 10 ml Schritten (Dispersionen) bzw. 1 ml Schritten (PVOH-Lösungen) erfolgte. Jede Messung wurde 15 Minuten nach dem Anmischen der Leime gestartet.

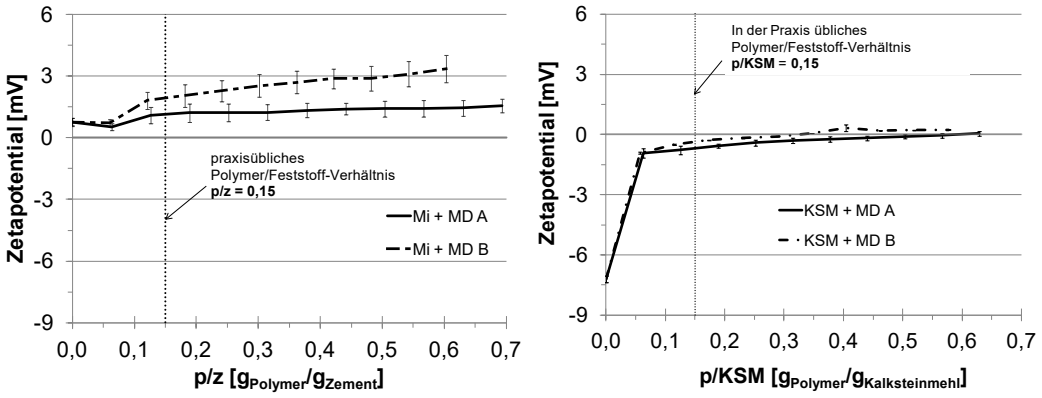
Im Vorfeld der Titrationsexperimente wurden die Zetapotentiale der Polymerpartikel der beiden Dispersionen bestimmt, wobei für MD A mit ζ_{MDA} = -2 mV ein geringeres Zetapotential ermittelt wurde, als für MD B mit ζ_{MDB} = -4,9 mV. Die jeweils negative Ladung wird durch Hydroxyl- und Acetylgruppen der PVOH-Makromoleküle bewirkt, die sich entweder adsorptiv oder kovalent gebunden an den Polymeroberflächen befinden. Die Differenz der gemessenen Zetapotentiale resultiert folglich aus dem variierenden PVOH-Gehalt. Wird den Dispersionen Porenlösung des Zementleimes zugegeben kommt es durch die Anlagerung von positiv geladenen Ionen zur Ladungsumkehr ($\zeta_{MDA,PI}$ = +12,1 mV, $\zeta_{MDB,PI}$ = +14,8 mV).
Die Zugabe der PVOH-Lösungen zu den mineralischen Suspensionen bewirkt durch eine rasche Adsorption auf den Partikeln das Ansteigen der Ausgangspotentiale von Zement- und Kalkssteinmehlpartikeln. Dieser Effekt wird insbesondere bei hohen Ausgangspotentialen, die bei vergleichsweise geringen Ionenkonzentrationen in der Flüssigphase gemessen werden, sichtbar (siehe Abb. 1 (b)). Befindet sich ein Partikel, wie im Falle des Zementes (Abb. 1(a)) in einer hoch konzentrierten Elektrolytlösung (vergleiche Tab. 5, System 0-Mi), geschieht der Ladungsausgleich in der elektrochemischen Doppelschicht über eine sehr kurze Distanz und ein geringes Ausgangspotential wird bestimmt, dessen Zunahme durch die Zugabe der PVOH-Lösungen weniger ausgeprägt ist. In Abhängigkeit vom Verseifungsgrad konnten keine signifikanten Unterschiede detektiert werden.



(a) (b)

Abb.1: Änderung des Zetapotentials von suspendierten Zementpartikeln (a) und Kalksteinmehlpartikeln (b) bei schrittweiser Titration von PVOH-Lösungen

Im Gegensatz zu den gelösten Polyvinylalkoholen leisten die partikulären Partikel der Polymerdispersionen einen Beitrag zu kolloidalen Vibrationsstrom (CVI), so dass geschlussfolgert werden kann, dass der stärkere Anstieg des Zetapotentials bei Zugabe der Dispersion MD-B, der für beide mineralischen Systemen detektiert wurde (Abb. 2 (a) und (b)), durch eine höhere Anzahl partikulärer Polymere verursacht wird, die dispergiert in der Flüssigphase vorliegen. Die Dispersion MD A mit dem geringeren PVOH-Gehalt leistet hingegen einen deutlich geringeren Beitrag zum CVI. Diese Ergebnisse bestätigen die These, dass die Affinität polymerer Partikel zur Anlagerung an die mineralischen Partikel maßgeblich vom Stabilisatorgehalt der Dispersion abhängt.



(a) (b)

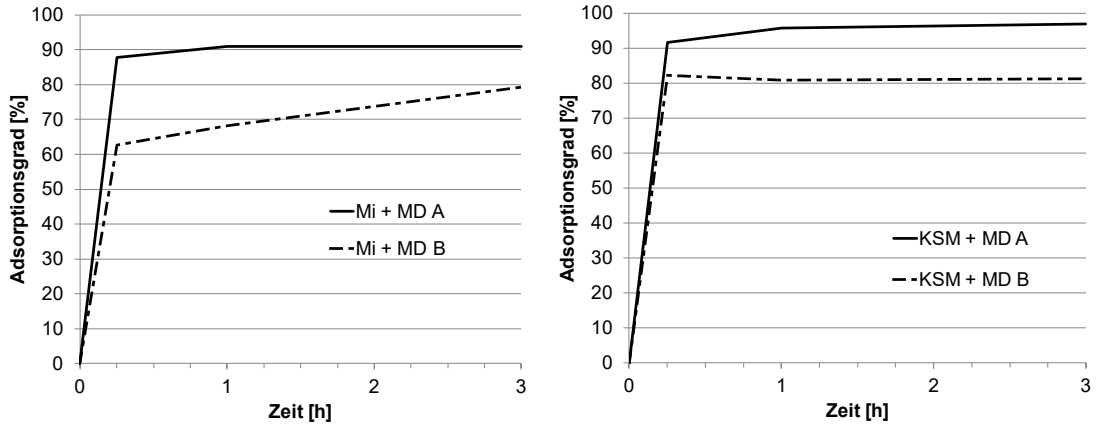
Abb.2: Änderung des Zetapotentials von suspendierten Zementpartikeln (a) und Kalksteinmehlpartikeln (b) bei schrittweiser Titration von Polymerdispersionen

3.2 Spektralphotometrie

In Ergänzung zu den Zetapotentialmessungen wurden mit Hilfe der Spektralphotometrie nicht adsorbierte Polymerpartikel in der Flüssigphase von modifizierten Zement- und Kalksteinmehlleimen (Wasser/Feststoff-Wert = 0,6 und Polymer/Feststoff-Wert = 0,15) detektiert. Diese Versuche wurden mit dem Zweistrahlspektralphotometer Spekord 250 (Analytik Jena) durchgeführt.
Zu festgelegten Zeitpunkten der Hydratation (15 min, 1 h und 3 h) erfolgte die Verdünnung von 1 g Leim mit verschiedenen Mengen an Wasser (zwischen 10 g und maximal 400 g). Nach der Verdünnung wurden die Proben bei einer Drehzahl von 2000 cm^{-1} zentrifugiert, wodurch sich die mineralischen Partikel (mit und ohne angelagerten Polymeren) absetzen und nicht adsorbierte Polymerpartikel dispergiert im Überstand vorliegen. Um die Trübung des Überstandes mit der Polymerkonzentration zu korrelieren, wurden im Vorfeld Kalibrierkurven der Dispersionen aufgenommen.
Die Untersuchung von unterschiedlich verdünnten modifizierten Leimen ermöglichte neben der Abschätzung des Adsorptionsgrades unverdünnter Systeme auch die Beurteilung des Desorptionsverhaltens, wenn genügend Raum in der Flüssigphase zur Verfügung steht.

Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchungen (dargestellt in Abb. 3) bestätigten die höhere Affinität der Polymerpartikel der Dispersion MD A zu den untersuchten mineralischen Oberflächen. Des Weiteren ergab die Auswertung der nach 15 Minuten Hydratation stark verdünnten Proben (400 g Wasser auf 1 g hydratisiertem Leim), dass die angelagerten Partikel der Dispersion MD B bei ausreichendem Raum im Flüssigmedium zu 88 % desorbieren. Im Vergleich dazu

desorbieren lediglich 41 % der MD A-Partikel zu diesem Zeitpunkt der Hydratation, was auf wesentlich stärkere attraktive Kräfte zwischen diesen Polymeren und den mineralischen Oberflächen hindeutet.



(a) (b)

Abb.3: Adsorptionsgrade von polymermodifizierten Zementleimen (a) - und Kalksteinmehlleimen (b)

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Beurteilung der Polymerfilmbildung wurden cryopräparierte Proben eines polymermodifizierten Zementleimes (w/z = 0,6 und p/z = 0,15) nach 15 Minuten, 1 Stunde und 3 Stunden mit dem Nova NanoSEM 230 der Firma FEI rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Für diese ersten Tastversuche wurde die Dispersion MD A mit dem vergleichsweise geringen Stabilisatorgehalt zur Modifikation verwendet. Bei der Probenpräparation wurde ein Teil des polymermodifizierten Leimes „Mi + MD A“ in der Hochdruckgefrieranlage HPM 100 der Firma Leica bei -197 °C gefroren. Nach dem Gefriervorgang erfolgte der Bruch der Probe in der Gefrierbruchanlage MED 020 (Fa. Leica) und der Transfer in das Rasterelektronenmikroskop.

Die Abb. 4 zeigt eine Aufnahme des modifizierten Zementleimes nach 15-minütiger Hydratationsdauer. Es wird deutlich, wie differenziert sich die Zwischenräume des Zementleimes darstellen und dass die Polymerpartikel zu diesem Zeitpunkt kugelförmig und unverfilmt im Gefüge vorliegen. Die partikulären Polymere werden durch ein dichtes Netzwerk von in der Porenlösung gelösten PVOH-Makromolekülen voneinander separiert. Die mineralischen Oberflächen sind ebenfalls mit Polyvinylalkohol belegt. Adsorbierte Polymere, wie sie in der Abbildung hervorgehoben sind, besitzen ebenfalls noch die native sphärische Form und sind über den Polyvinylalkohol mit der mineralischen Oberfläche verbunden.

Nach einstündiger Hydratation (siehe Abb. 5) stellte sich der kugelförmige Habitus der Polymerpartikel weitestgehend unverändert dar. Dennoch konnte ein erster Fortschritt im Filmbildungsprozess beobachtet werden. Durch die Hydratation wird dem System Wasser entzogen und das Netz von Stabilisatormolekülen in den Zwischenräumen ist nicht mehr so dicht, so dass die Abstände zwischen den einzelnen Polymerpartikeln zwangsläufig geringer werden; die Partikel beginnen zu koagulieren.

Ein weiterer Fortschritt im Filmbildungsprozess der Polymerpartikel konnte nach dreistündiger Hydratation beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Interdiffusion der Makromoleküle an den Kontaktstellen. Die Verbindung zu den mineralischen Oberflächen bewirkt auch in diesem Stadium der Polyvinylalkohol, wie die Abb. 6 verdeutlicht.

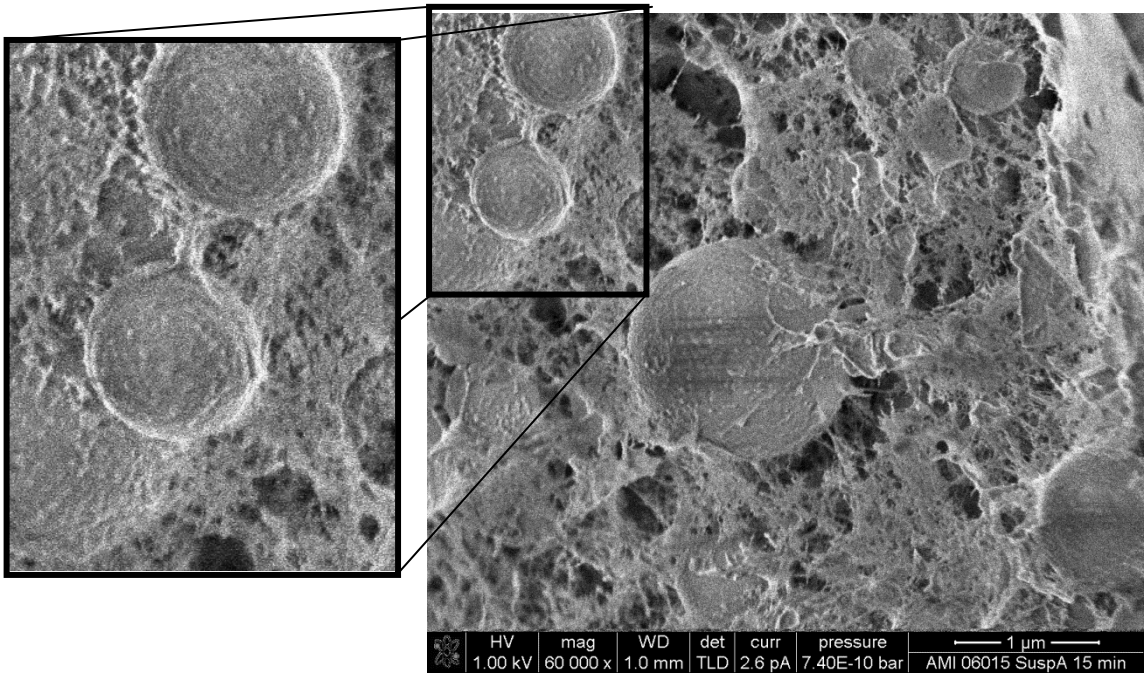


Abb.4: Zementleim „Mi + MD A“ nach 15-minütiger Hydratation, 60000-fach vergrößert

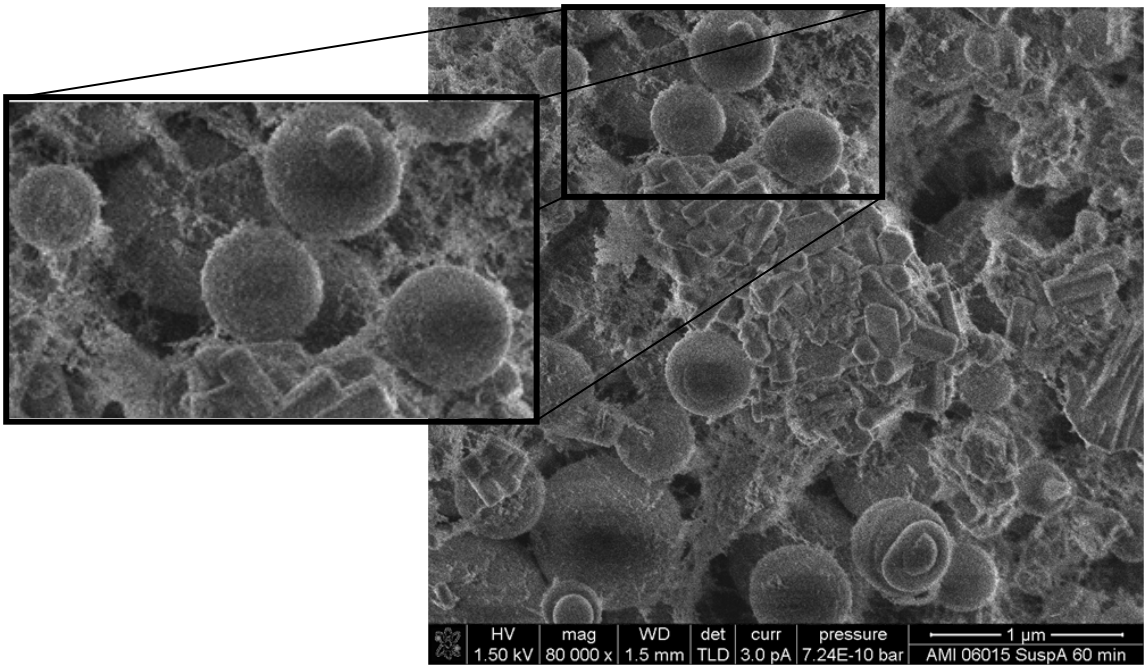


Abb.5: Zementleim „Mi + MD A“ nach 1-stündiger Hydratation; Koagulation der Polymerpartikel, 80000-fach vergrößert

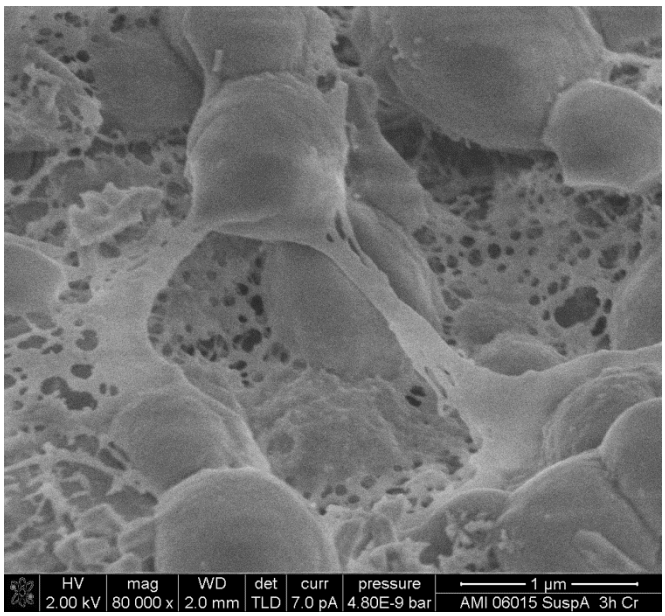


Abb.6: Zementleim „Mi + MD A“ nach 3-stündiger Hydratation; beginnende Verfilmung, Wirkung des Stabilisators als Brücke zwischen den Polymerpartikeln, 80000-fach vergrößert

4. Zusammenfassung

Das Adsorptionsverhalten nicht-ionisch stabilisierter Polymerpartikel wird zu frühen Zeitpunkten der Hydratation maßgeblich vom Stabilisatorgehalt im Serum und den physikalischen Bedingungen in der jeweiligen Suspension bestimmt. Steht genügend Trägerflüssigkeit im Leim zur Verfügung, befinden sich die Polymerpartikel vorwiegend im Medium dispergiert und werden von den im Polymerisationsprozess kovalent gebundenen, aufgepfropften Polyvinylalkohol-Molekülen stabilisiert, während die im Flüssigmedium befindlichen Stabilisatormoleküle die mineralischen Oberflächen sofort belegen. Erst wenn durch geringere Wasser-Zement-Werte oder durch ablaufende Hydratationsprozesse weniger Raum im Flüssigmedium zur Verfügung steht, erfolgt die eigentliche, physikalisch bedingte Adsorption. Ähnlich der Filmbildung von Kunststoffanstrichen deformieren die Partikel erst bei zunehmendem Wasserentzug und dem damit einhergehenden Druckaufbau und verbinden sich an den gemeinsamen Kontaktstellen.

Literatur

[1] Pavlitschek, T.; Jin, Y.; Plank, J.: *Film Formation of a Non-ionic Ethylene-Vinyl Acetate Latex Dispersion in Cement Pore Solution,* ICCPIC, Shanghai 2013

Ansprechpartner:

Ulrike Schirmer (M. Sc.) ulrike.schirmer@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11 A
99423 Weimar

Land, G., Stephan, D.

The Acceleration of the Hydration of Cements with and without supplementary cementitious materials by C-S-H seeds

1. Indroduction

In the past few years the addition of nanoparticles to mortar and concrete with ordinary Portland cement (OPC) has attracted increasing interest. Many desirable enhancements of the cement and its hydration process could be found when relatively small amount of nanoparticles were added to the cement paste [1-3]. For many types of nanoparticles an acceleration of OPC hydration could be observed. Furthermore the development of early compressive strength can be increased by the addition of nanoparticles and less capillary porosity, denser microstructures and higher durability could be found as well. The basic concept behind the addition of nanoparticles to cement pastes is the so called nucleation seeding. During the very early cement hydration first nuclei of cement hydrates are formed on (or near) the surface of the cement grains. By the addition of nanoparticles much more surface area is available in the cement paste and additional nuclei can be formed on these surfaces. Later during hydration when the solution is supersaturated with respect to C-S-H the first nuclei grow and stimulate the formation of the C-S-H phase in a growth modus, which is still poorly understood. Because of the larger number of nuclei and larger C-S-H surface in pastes which contain nanoparticles, the growth of C-S-H is enhanced. The result of this is an acceleration of cement hydration and faster development of mechanical properties because of the faster C-S-H formation. The ability of the nanoparticles to stimulate nucleation of C-S-H on their surfaces varies depending on the particle size (or rather specific surface area), the concentration, the type of material and their production method. A very effective material which was found is the C-S-H itself [4]. The addition of C-S-H nanoparticles, also called C-S-H seeds, may accelerate the hydration of cement much more effectively than other materials like nanosilica of nanoalumina.

The acceleration of the cement hydration correlates well with the concentration of the C-S-H seeds in the cement paste, even though there is a maximum threshold limit upon which no further acceleration can be obtained. The effectiveness of C-S-H seeds to accelerate cement hydration does not only depend on the characteristics of the seeds, like particle size and surface or the chemical composition, but also depends on the composition of the cement, especially the alkali and the gypsum concentration [5]. Given that the stoichiometry of C-S-H can vary in a wide range, this is also the case for the C-S-H seeds. The composition of the seeds, particularly the CaO/SiO_2 ratio (C/S), was found to have an effect on the composition of the C-S-H formed during the cement hydration. As the chemical composition has an influence on the mechanical properties of the hydrated cement a tailoring of these properties by the controlled addition of C-S-H seeds might be possible [6,7].

Until now all studies on C-S-H seeding have a focus on alite or OPC hydration. As cements which are blended with supplementary cementitious materials like fly ash (FA) or ground granulated blast furnace slag (GGBFS) show much slower hydration kinetics, an acceleration of the hydration by C-S-H seeds might be an interesting area of application. In this work we will present the optimization process of a method to synthesize C-S-H seeds. The seeds which were produced by this method are tested on OPC at first. Later these results are compared to those of cements which contain either FA or GGBFS.

2. Experimental program
2.1. Synthesis of C-S-H seeds

Precipitated $CaCO_3$ (AppliChem, Germany) was calcined in a muffle furnace for 4 h at 950°C. This fresh prepared CaO was cooled under inert conditions. A saturated lime solution was prepared by the addition of a defined amount of CaO to deionized water under argon atmosphere. A defined amount of nanosilica sol (Köstrosol 0830, 1540 or 3550, CWK, Germany) was added to this lime solution under constant homogenization with an ultra turrax type disperser (Miccra D-9, ART Prozess & Labortechnik, Germany). The amounts of CaO and nanosilica were adjusted to the desired C/S ratio of the seeds with the assumption of a complete conversion. One third of a 500 mL PE jar was filled with this dispersion. Another third was filled with ceramic grinding balls (ø=11-13mm). The remaining volume was filled with argon (99.999 vol.-%, Linde, Germany) to prevent carbonation. The sealed jar was put on a jar mill for a defined duration. The $Ca(OH)_2$ content of the dispersion was followed by thermogravimetric analysis (Tarsus F3, Netzsch, Germany) on freeze dried samples to ensure complete reaction. After 1-7 days a white dispersion of C-S-H in water was achieved.

2.2. Design of Experiments (DoE)

After preliminary tests four factors, which influence the characteristics of the seeds and their ability to accelerate cement hydration were identified. To optimize the synthesis in order to prepare the most effective C-S-H seeds to accelerate cement hydration a design of experiments setup was performed. A Box-Behnken-type plan was created (DoEasy, q-tec group, Germany). With four factors at 3 levels the plan contained 27 experiments. The factors and their limits are shown in table 1.

Tab.1: Parameters of the Box-Behnken-type DoE-plan

Factor	Lower limit	Upper limit
Particle size [nm]	8	35
C/S ratio	0.4	2.0
Water/solid ratio (w/s)	4	20
Grinding duration [d]	1	7

2.3. Experiments on cement hydration

Heat flow calorimetry was used as a screening method to evaluate the efficiency of the C-S-H seeds to accelerate cement hydration. 10g of cement (CEM I 42.5 R (Schwenk Zement, Bernburg, Germany) or blends of this cement and either fly ash (Microsit M10, Baumineral, Höver, Germany) or GGBFS (Holcim, Germany) were mixed with water and fresh prepared and thoroughly dispersed (Ultrasonic UP400S, Hielscher, Germany) C-S-H seeds in a PE bottle using a vortex type mixer. The sealed bottles were placed into the calorimeter after mixing (MC-CAL, C3 Prozess- und Analysentechnik, Germany). The hydration heat was followed for 3 d at 20°C.
Compressive strength test were performed by mixing 1.5 kg of cement or blended cement with a premixed water/C-S-H dispersion using a mortar mixer. $2 \cdot 2 \cdot 2$ cm^3 cubes were prepared form this mixture. The cubes were demolded after 24h and were stored above water in sealed boxes at 20°C until testing. The tests were performed according to DIN EN 196-1.

The water/cement (or cement blend) ratio was 0.5 for all experiments and the water content of the C-S-H dispersion was considered for adjusting the w/c ratio. The C-S-H concentration in the cement paste is given as wt.% by weight of cement (bwoc).

3. Results and discussion

As there is no standard method to evaluate the acceleration of cement hydration different characteristics of the calorimetry graphs were analyzed to determine whether they are suitable for the evaluation. The slope of the acceleration period, as used by Nicoleau [5] was found not to be a suitable parameter because some graphs show significant deformations when C-S-H seeds are added to the paste and a reliable determination of the slope was not possible. In our experiments the best criteria to evaluate the efficiency of the C-S-H seeds is the point of time when the heat flow maximum of the acceleration period occurs (t_{max}). This point was determined for all 27 types of C-S-H seeds which were synthesized as described above using 0.5 wt.% of C-S-H in OPC pastes. The results were used to perform a response surface analysis (RSA) to determine the parameters of the synthesis which will result in the most effective C-S-H seeds. Some results of the RSA are shown in figure 1.

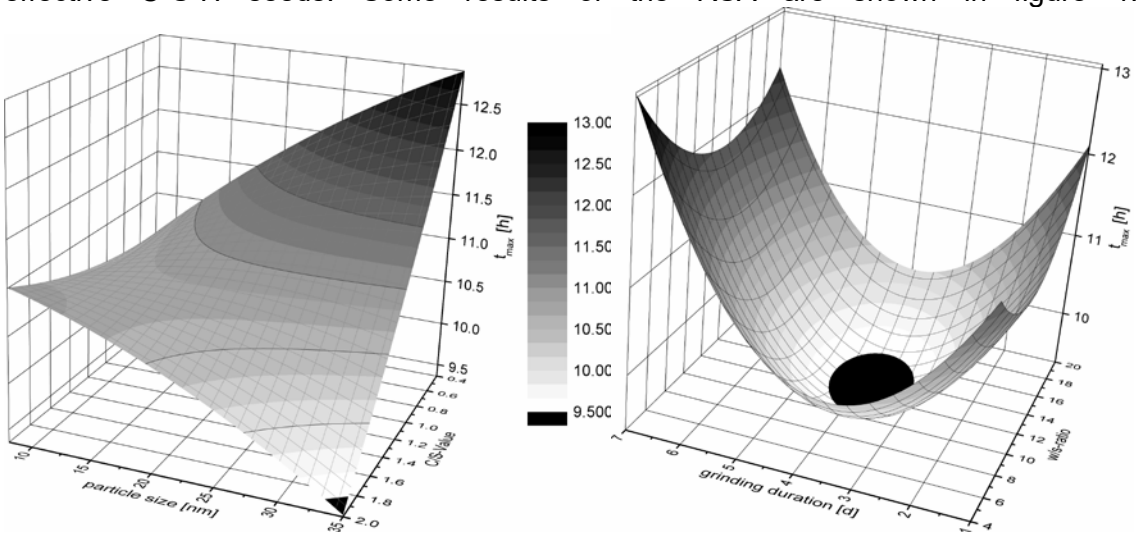


Fig.1: Position of the heat flow maximum (t_{max}) of the accelerating period of cement hydration in dependence of the particle size and C/S-ratio (left) or the grinding duration and the w/s-ratio (right), while the other two factors respectively are at their optimum value

The result of the RSA show an optimum, or rather earliest hydration peak, when the following parameters of synthesis are used: particle size=35nm, C/S-ratio=2, w/s-ratio= 12.5, grinding duration=3.9 d). The RSA predicts a heat flow maximum at 8.8h after initial mixing. 3 confirmatory runs were performed to proof the statistical model behind the RSA. The results of heat flow calorimetry are shown in figure 2. The heat flow maximum occurs 8.9h after initial mixing. In consideration of the accuracy of the testing method the model of the DoE can be confirmed with an overall R^2 of 0.91.

The grinding duration and the water/solid ratio (which changes the viscosity of the dispersion) both are factors where the grinding technology which is used and the energy input of the mill has a significant influence. Therefore these parameters of the synthesis are not universally valid and have to be adjusted to the mill which is used for the experiments, for example by a DoE setup. By using different grinding methods and different methods of synthesis (not shown here) we could ensure that the influence of

the C/S ratio is independent from the method of synthesis and that high ratios of C/S (or rather lime rich C-S-H) always are preferable to obtain an efficient acceleration.

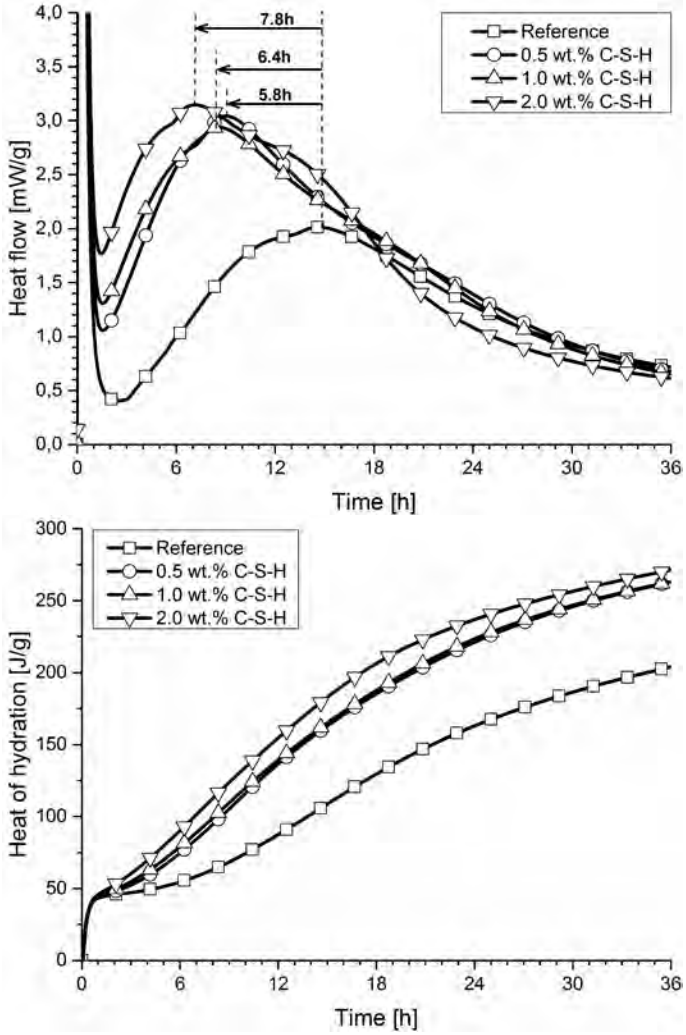


Fig.2: Heat flow calorimetry of an OPC with the addition of optimized C-S-H seeds

The results of the optimized C-S-H seeds show a significant acceleration of cement hydration. The addition of a relatively small amount of 0.5 wt.% of C-S-H bwoc result in a much higher heat output during the so called dormant period. Furthermore the hydration heat during the acceleration period increases faster and reaches higher levels when C-S-H is added to the paste. As this heat output is mostly attributed to the hydration of C_3S, this indicates a faster formation of C-S-H and thereby a faster development of compressive strength during the first hours of hydration. Even though an increase of the C-S-H concentration to 1 or 2 wt.% of C-S-H bwoc only shows a rather small additional effect on the kinetic of the cement hydration. This might be an indicator that this already is the upper limit of the reasonable range of C-S-H concentrations, which was also found by other authors [5].

When fractions of the OPC are replaced by GGBFS, the heat flow maximum drops because of the slow reaction rate of the slag and the smaller content of C_3S in the sample. The results of these experiments are shown in figure 3.

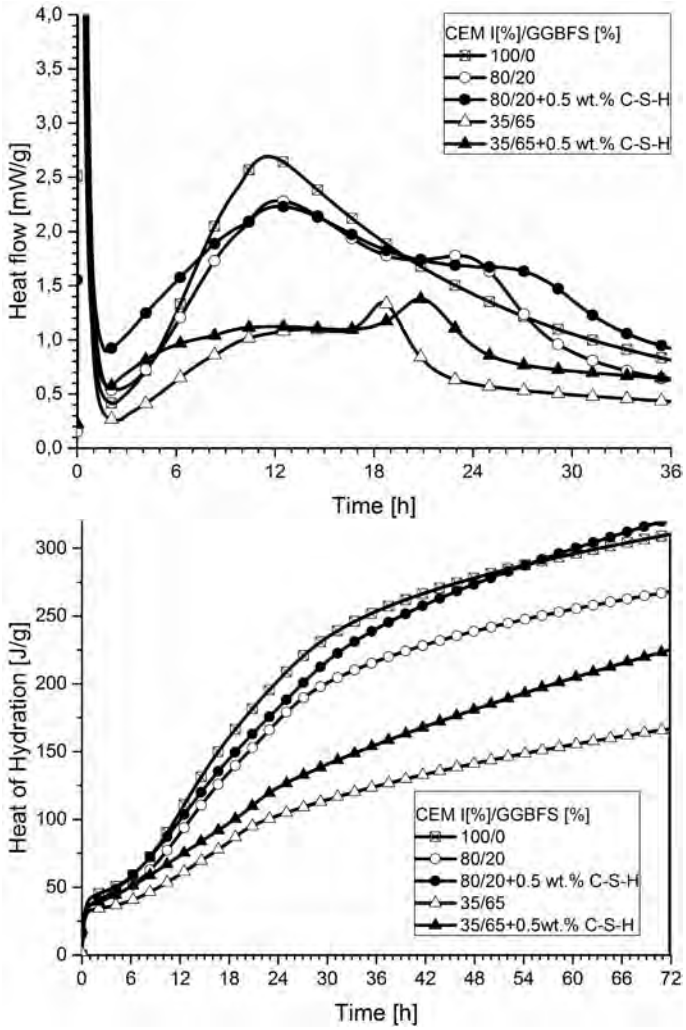


Fig.3: Heat flow calorimetry of a GGBFS blended OPC which is accelerated with C-S-H seeds

Also in the case of slag blended cement an acceleration of hydration can be achieved by the addition of C-S-H seeds. The accelerative effect in this cement pastes can be found as an increase of heat output during the dormant period, while the heat flow maximum stays almost unchanged. Furthermore a second peak occurs in the blended cements, the so-called sulphate depletion peak, which shows a shift to later times when C-S-H is added. A second accelerative effect can be found after 24 hours, where the blended cements with C-S-H seeds show a low, but significantly larger heat output than samples without C-S-H and keeps this for several days. During this time the kinetic of the hydration is more dominated by the reaction of the slag than of the OPC. This indicates that the C-S-H seeds do not only affect the reaction of the OPC clinker but also the reaction of the slag. This could also be confirmed by compressive strength tests, which are shown in figure 4.

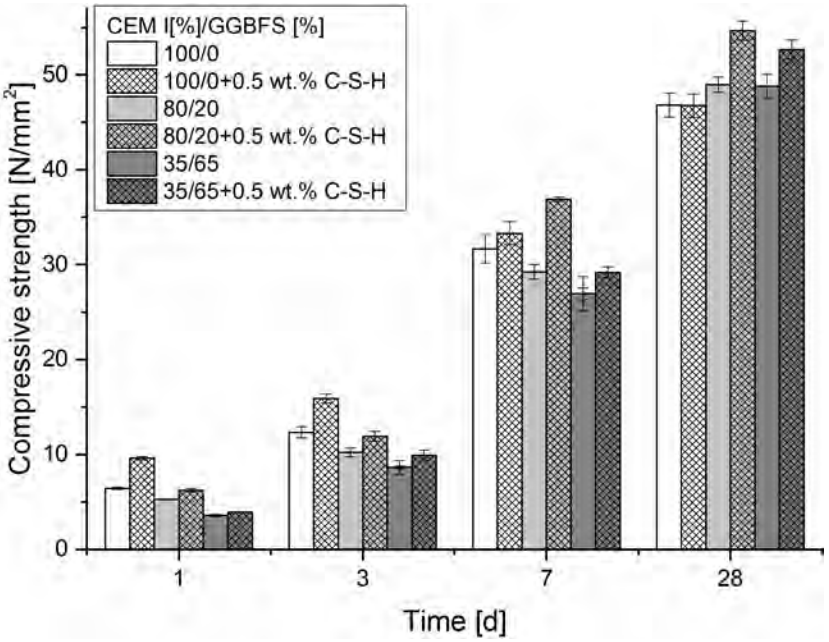


Fig.4: Compressive strength at different replacement levels of GGBFS and the addition of C-S-H seeds

In the OPC paste the compressive strength after 1 day is nearly doubled by the addition of 0.5 wt.% C-S-H seeds. Also during the next weeks the strength of the C-S-H containing paste stays higher but the advance is decreasing. Compared to this the compressive strength gain by the C-S-H in the slag blended cement is rather small after 1 day. In contrast to the pure OPC the strength gain by the C-S-H is increasing over time, particularly between 3 and 7 days, which indicates an acceleration of the reaction of the GGBFS. Whether this acceleration of the hydration of the slag is caused by a direct influence of the seeds on the slags reaction or by the increased content of $Ca(OH)_2$ in the paste from the accelerated clinker reaction is not clear and need further analysis.

In the case of an OPC, which is blended with fly ash an acceleration of the hydration can also be found. The results are shown in figure 5. Besides a slight increase of the heat flow during the dormant period it is particularly the C_3S hydration which is affected by the addition of the seeds. The graphs show an almost symmetric shift to earlier times, event at high levels of fly ash substitution. The acceleration can be intensified by the addition of higher concentrations of C-S-H seeds (not shown in the data) but as in case of pure OPC pastes the accelerative effect of dosages of more than 1 wt.% of C-S-H by weight of cement is diminished

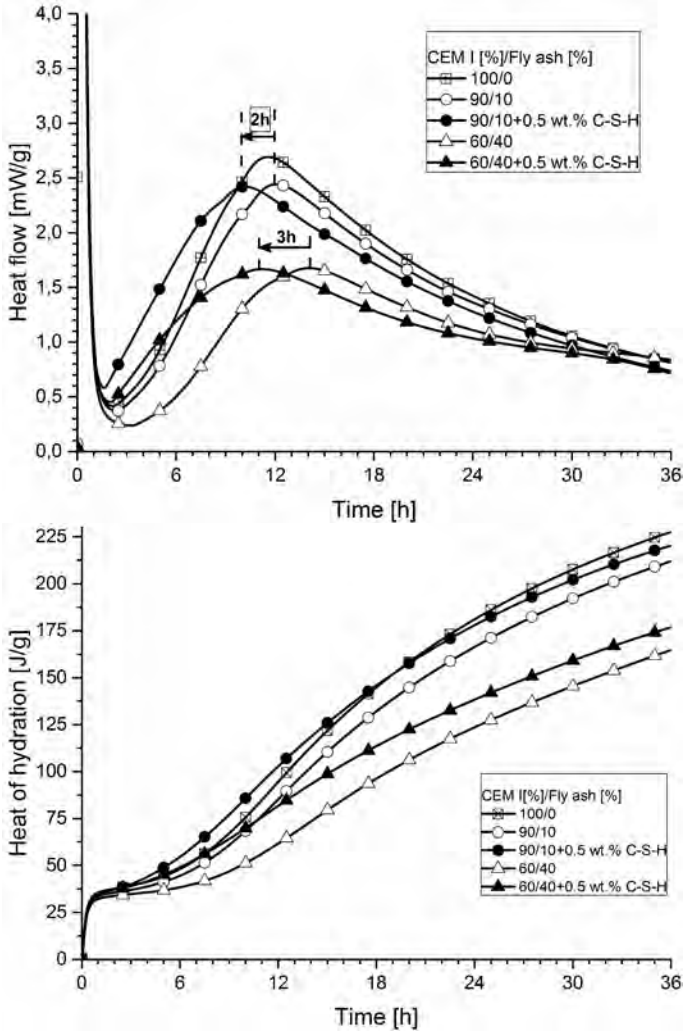


Fig.5: Heat flow calorimetry of a fly ash blended OPC which is accelerated with C-S-H seeds

4. Conclusions

We could show a synthesis method for nanoscaled C-S-H seeds, which is easy to handle and which uses commercially available materials. The C-S-H seeds which are produced by this method show a very effective acceleration of cement hydration, even at very low concentrations. The method itself needs to be optimized with regard to the grinding technology which is used. We could show that this is possible by a design of experiments setup. The C/S ratio was determined to be an important factor for the effectiveness of the C-S-H seeds to accelerate cement hydration with high C/S ratio being preferable. The acceleration of the cement hydration correlates well with the concentration of C-S-H seeds which are added to the paste for C-S-H concentrations below 1 wt.% by weight of cement. An acceleration of hydration can be found in OPC pastes as well as in blended pastes of OPC and either fly ash or GGBFS. In case of cement pastes which contain slag an acceleration of both the OPC clinker and the slag could be determined.

References

[1] Rashad, A.M.: *A synopsis about the effect of nano-Al_2O_3, nano-Fe_2O_3, nano-Fe_3O_4 and nano-clay on some properties of cementitious materials – A short guide for Civil Engineer*. Materials and Design (2013), 52, 143-157

[2] Land, G.; Stephan D.: *The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement.* Journal of Materials Science, (2012) 47, 1011-1017

[3] Land, G.; Stephan D.: *Controlling cement hydration with nanoparticles*, Cement and Concrete Composites (2015) 57, 64-67

[4] Thomas, J.J.; Jennings, H.; Chen, J.J.: *Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement*. Journal of Physical Chemistry C (2009) 113, 4327–4334

[5] Nicoleau, L.: *The acceleration of cement hydration by seeding: influence of the cement mineralogy*. ZKG International (2013) 1, 40-

[6] Alizadeh, R.; Beaudoin, J.; Raki, L.; et al.,: *C-S-H seeding: An approach for the nanostructural tailoring of cement-based materials*. In: Ángel Palomo, Aniceto Zaragoza and Juan Carlos López Agüí, ed. *13th International Congress on the Chemistry of Cement - Abstracts and Proceedings*, Madrid 3-8 July 2011

[7] Alizadeh, R.; Raki, L.; Makar, J.M.; et al.: *Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium–silicate–hydrate*. Journal of Materials Chemistry, (2009) 19, 7937–7946

Autors:

Dipl.-NanoSc. Gerrit Land gerrit.land@tu-berlin.de
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan stephan@tu-berlin.de

Technische Universität Berlin
Sekr. TIB1-B4
Gustav-Meyer-Allee 25

13355 Berlin

H. v. Daake, D. Stephan

Kombination von Ultraschall und Kalorimetrie zur Untersuchung der frühen Zementhydratation unter Einfluss bauchemischer Zusatzmittel

Abstract

Durch Kombination kalorimetrischer Untersuchungen mit in situ Ultraschall und Erstarrungsversuchen nach Vicat wird eine verbesserte Bestimmung der Erstarrungszeiten zementgebundener Bindemittel ermöglicht. Die Ergebnisse stellen Korrelationen charakteristischer Punkte innerhalb der Hydratationsverläufe her. Diese Zusammenhänge zeigten sich unabhängig von der untersuchten Zementart sowie des w/z-Wertes, der Mörtelzusammensetzung und einer zeitlich und mengenmäßig kontrollierten Dosierung verschiedener Zusatzmittel.

Keywords: Kalorimetrie, Ultraschall, Erstarrungszeiten, Fließmittel, Verzögerer

1 Einleitung

Kalorimetrische Analysen ermöglichen die gute und reproduzierbare Untersuchung der frühen Zementhydratation durch die Aufzeichnung endo- und exothermer Reaktionsprozesse. Allerdings lassen sich die Erstarrungszeiten, hervorgerufen durch strukturelle Veränderungen des Zementleims aufgrund physikalischer Mechanismen der Sammelkristallisation, durch die Kalorimetrie nicht eindeutig erfassen. In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Bestimmung des Accelerationsbeginns auf Basis kalorimetrischer Ergebnisse [1,2]. Alternativ ermöglicht die in situ Untersuchung hydratisierender Zemente mittels Ultraschallverfahren eine verbesserte Beobachtung der während der Induktionsphase ablaufenden Strukturänderungen. Als drittes Verfahren kann die genormte Nadelpenetration frischer Leime zur Bestimmung der Erstarrungszeiten herangezogen werden, wobei das Verfahren z. T. anwender- und rezepturabhängige Ergebnisse, allerdings keine Informationen zum Hydratationsverlauf liefert.

Die vorgestellten Arbeiten ermöglichen Korrelationen aller drei Verfahren zueinander, um insbesondere die frühe Zementhydratation und das Erstarrungsverhalten zukünftig besser beurteilen zu können. Hierzu wird zunächst auf Korrelationen der Messverfahren und generelle Einflüsse in der Mischungszusammensetzung von Zementleim und Mörtel eingegangen, wie Veränderungen des w/z-Wertes, dem Verhältnis von Zementleim zu Gesteinskörnung sowie der vorliegenden Korngröße. Des Weiteren werden Ergebnisse bei mengenmäßig als auch zeitlich gesteuerter Dosierung verschiedener Fließmittel und Verzögerer auf Zemente variabler chemisch-mineralogischer Zusammensetzung vorgestellt.

2 Rohstoffe und Untersuchungsmethoden

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden unter Zugabe vier verschiedener pulverförmiger Fließmittel (Wirkstoffgehalt 100%) zu einem CEM I 42,5 R (w/z = 0,35) sowie durch Zugabe zweier unterschiedlicher Verzögerer zu vier verschiedenen Zementen (w/z = 0,35 bis 0,50) durchgeführt. Die Materialcharakteristika der Zusatzmittel und

Zemente können den Tabellen 1 bis 3 entnommen werden. Die Dosierhöhen der reinen Wirkstoffe lagen für die Fließmittel wirkgruppenabhängig zwischen 0,25 und 1,40 M.-% v. Z. (NSF, MFS) bzw. zwischen 0,10 und 0,40 M.-% v. Z (PCE1, PCE2). Die Dosierung beider Verzögerer lag zwischen 0,05 und 0,15 M.-% v. Z. Als Dosierzeitpunkte wurden für alle hergestellten Proben eine Direktzugabe mit dem Anmachwasser sowie eine verzögerte Dosierung nach fünf bzw. 15 Minuten gewählt.

Tab. 1 Mineralogische Zusammensetzung der Zemente (Herstellerangaben)

Hauptbestandteile [M.-%]	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R SR3	CEM II/A-S 52,5 R	CEM III/A 42,5 N	CEM I 42,5 R (dw)
C_3S	56,50	57,54	49,00	35,70	58,10
C_2S	12,20	17,64	9,90	6,30	19,70
C_3A_{cubic}	6,50	1,76	1,90	1,30	1,70
C_3A_{ortho}	2,60	0,65	5,60	3,90	1,60
C_4AF	9,10	14,38	7,80	5,00	-

Tab. 2: Kennwerte der untersuchten Fließmittel

Fließmittel	Grundstoff	Adsorption	Ladungsdichte	Seitenketten [g/mol]	Molmasse [g/mol]
PCE1	Acrylsäure	schnell	hoch	1.000 - 3.000	35.000 - 45.000
PCE2	Metacrylsäure	langsam	niedrig	1.000 - 3.000	35.000 - 45.000
NSF	Naphthalin	schnell	hoch	-	ca. 3.000
MFS	Melamin	schnell	hoch	-	ca. 30.000

Tab. 3: Kennwerte der untersuchten Verzögerer

Wirkstoff	Na-Glu	EDTMP
Grundstoff	D-Gluconsäure	Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure)
Wirkstoffgehalt als Salz [M.-%]	≥ 99,0	31,0
Aggregatzustand	fest	flüssig

Das Hydratationsverhalten wurde mit einem isothermen Wärmeflusskalorimeter MC-CAL 100P (C3 Prozess- und Analysentechnik) bestimmt. Es wurden jeweils 10 g Zement mit w/z-Wert-abhängiger Menge an vollentsalztem Zugabewasser im Vibrationsmischer für 60 s gut durchmischt. Bei direkter Dosierung trockener Wirkstoffe wurden diese für 30 s vor der Wasserzugabe untergemischt um eine ausreichende Homogenisierung zu gewährleisten. Im Fall der verzögerten Wirkstoffdosierungen erfolgte nach der Zugabe ein Nachmischen der Proben für ebenfalls 30 s, wobei diese bis zur Dosierzeit außerhalb der Kalorimeter gelagert und somit erst nach der Wirkstoffzugabe in dieses überführt wurden. Das flüssig vorliegende EDTMP wurde bei verzögerter Dosierung zuvor in 10 M.-% des Anmachwassers gelöst. Die anfängliche Wasserzugabe bei verzögerter Dosierung erfolgte somit mit 90 M.-% der erforderlichen Wassermenge.

Zur Untersuchung der frühen Zementhydratation mittels Ultraschall wurde das 8-Kanal-Messsystem IP8 der Firma Ultratest verwendet. Vorhergehende Untersuchungen bei Zugabe hoher Fließmitteldosierungen ergaben, dass der Hydratationsverlauf an reinen Zementleimen in der frühen Phase nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Die sehr niedrigen Fließgrenzen der Proben und das damit einhergehende Sedimentationsverhalten führten zu einer Abkopplung der Proben von den eingesetzten Schallprüfköpfen. Aus diesem Grund wurde die Mischungszusammensetzung der Zementleime unter Zugabe der Fließmittel angepasst und eine ausreichend abgemagerte Mörtelrezeptur entwickelt. Als günstig erwies sich eine Mörtelzusammensetzung von 60 Vol.-% Zementleim und 40 Vol.-% Quarzsand G32 der Grube Gambach.

Die Untersuchung des Erstarrungsverhaltens erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-3 [3]. Entgegen der Normvorgabe wurden die Probekörper nicht wie üblich unter Wasser gelagert, sondern der Wasserstand lediglich bis kurz unterhalb der Probenoberfläche aufgefüllt. Hintergrund dieser Versuchsvariation war, dass bei hohen Fließmittelgehalten die Gefahr der Verdünnung des oberflächennahen Zementleims bestanden hätte und dadurch die Messergebnisse beeinflusst worden wären. Die Bestimmung der Erstarrungszeiten erfolgte nicht bei Normsteife sondern bei den jeweils untersuchten w/z-Werten der anderen Verfahren.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Korrelation der Messverfahren

Zusammenhänge der angewandten Untersuchungsmethoden sind in Abb. 1 dargestellt. Für alle untersuchten Proben konnte anhand der kalorimetrischen Analysen ein direkter Bezug des primären Maximums der Hydratationsbeschleunigungen innerhalb der Accelerationsperiode mit dem Einsetzen des Erstarrungsendes beobachtet werden (vgl. Abb. 1 links). Ähnliche Ergebnisse beschreiben Schmidt et al. [4] bei Variation der Umgebungstemperaturen und gleichzeitiger Zugabe polycarboxylatbasierter Fließmittel. Eine direkte Bestimmung des Erstarrungsbeginns war hierbei nicht möglich. Die Berechnung des Accelerationsbeginns aus kalorimetrischen Untersuchungen erfolgte durch Linearapproximation der Accelerationsperiode und anschließende Bestimmung des Schnittpunktes mit dem minimalen Wärmefluss während der Induktionsperiode (vgl. Abb. 1 unten).

Abb. 1 rechts stellt die aus den gemessenen Schalllaufzeiten berechneten Beschleunigungen des reinen Zementleims als auch des Mörtels dar. Die stärkere Ausprägung des primären Beschleunigungsmaximums des Mörtels lässt sich auf den Sandgehalt der Rezeptur zurückführen. Zunehmende Sandgehalte führen zu einer Signalverstärkung und so zu einer Verstärkung des primären Maximums.

Trtnik et al. [5] teilen den Hydratationsverlauf anhand von Ultraschalluntersuchungen in fünf aufeinanderfolgende Stadien ein, wobei sie eine zeitliche Korrelation des primären Minimums (IP1 in Abb. 1 rechts) mit dem Erstarrungsbeginn beobachteten. Eigene Untersuchungen zeigten die Korrelation des primären Maximums mit dem Einsetzen des Erstarrungsbeginns (vgl. ebenfalls Abb. 1 rechts). Unter der Annahme, dass das Einsetzen des Erstarrungsbeginns mit dem Abschluss der Sammelkristallisation des Ettringit einsetzt, scheint ein Zusammenhang beider Punkte wahrscheinlicher, da es im

Anschluss zur Abnahme der Beschleunigungen kommt. Die durch Tritnik vorgenommene Korrelation ließe sich durch die enge zeitliche Lage beider Punkte zueinander erklären. Darüber hinaus berichten die Autoren, dass Messungen der sehr frühen Hydratation auf Grund hoher Messempfindlichkeiten nicht möglich waren.

Weitere Ultraschalluntersuchungen an zusatzmittelfreien Proben bei Variation der Zementart, des w/z-Wert, der volumetrischen Leim-Sand-Zusammensetzung und der Korngröße zeigten keine signifikanten Auswirkungen auf die zeitliche Lage des primären Maximums der Schallbeschleunigungen.

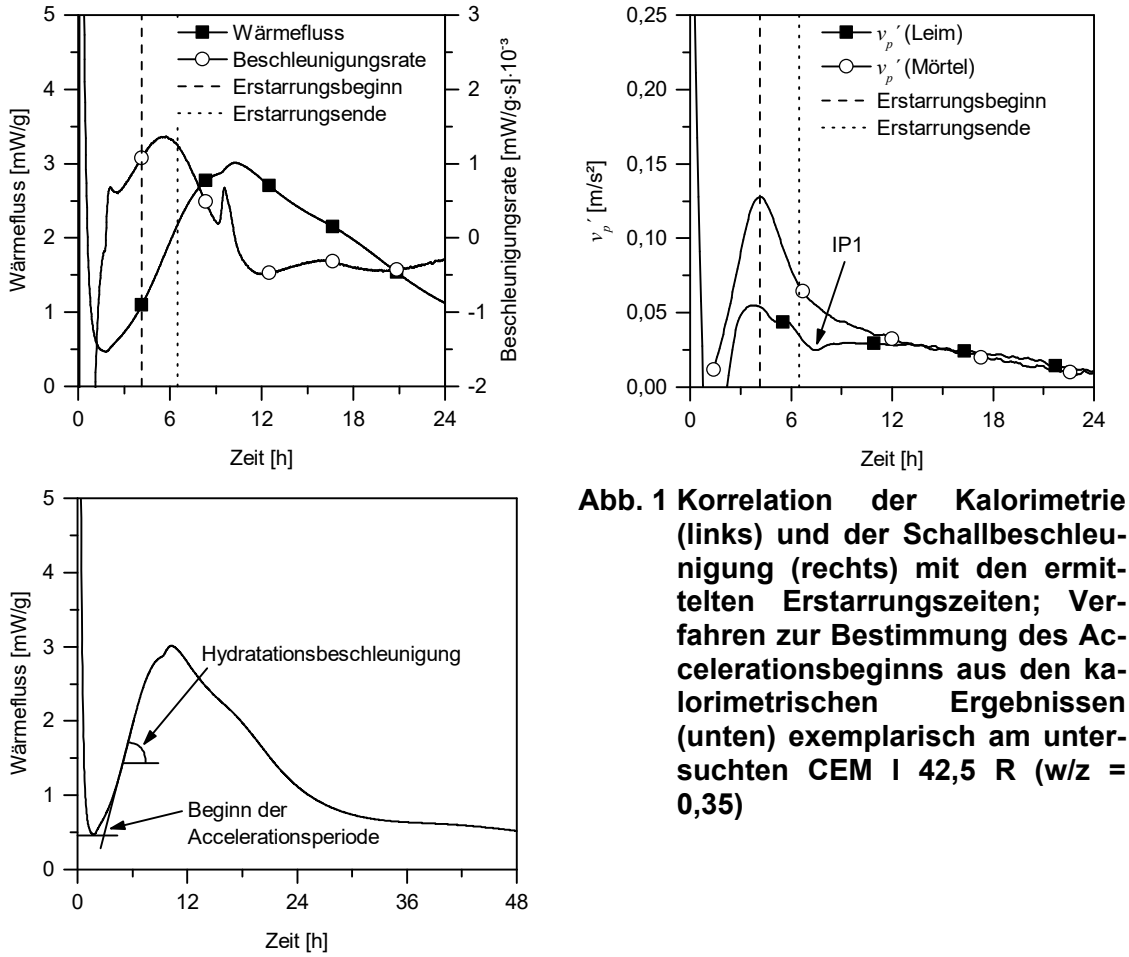


Abb. 1 Korrelation der Kalorimetrie (links) und der Schallbeschleunigung (rechts) mit den ermittelten Erstarrungszeiten; Verfahren zur Bestimmung des Accelerationsbeginns aus den kalorimetrischen Ergebnissen (unten) exemplarisch am untersuchten CEM I 42,5 R (w/z = 0,35)

3.2 Auswirkungen bauchemischer Zusatzmittel

Die verzögernde Wirkung verflüssigender Zusatzmittel auf die Induktionsperiode ist bekannt und wurde u. a. durch kalorimetrische Untersuchungen nachgewiesen [6]. Abb. 2 oben stellt Veränderungen der Ultraschallgeschwindigkeiten und -beschleunigungen mit steigender NSF-Konzentration bei Direktzugabe dar. Eine verzögernde Wirkung mit zunehmender Wirkstoffkonzentration zeigt sich anhand der Verschiebung des Primärpeak der Schallbeschleunigungen. Weiterhin konnte ein Sekundärpeak beobachtet werden (Pfeil in Abb. 2 oben rechts), der beim Vergleich mit den kalorimetrischen Untersuchungen gut mit einem Sekundärpeak korreliert, der in der Literatur oftmals mit der Umwandlung von AFt zu AFm bzw. einem erneuten Einsetzen der C_3A-Reaktion in Verbindung gebracht wird [7]. Dieser Peak konnte bei ver-

zögerter Dosierung bei keinem der untersuchten Fließmittel beobachtet werden, wie Abb. 2 unten rechts zeigt. Allerdings führt die spätere Dosierung zu einer deutlichen Verstärkung der Verzögerung aller untersuchten Wirkstoffe, wie hier exemplarisch dargestellt ist.

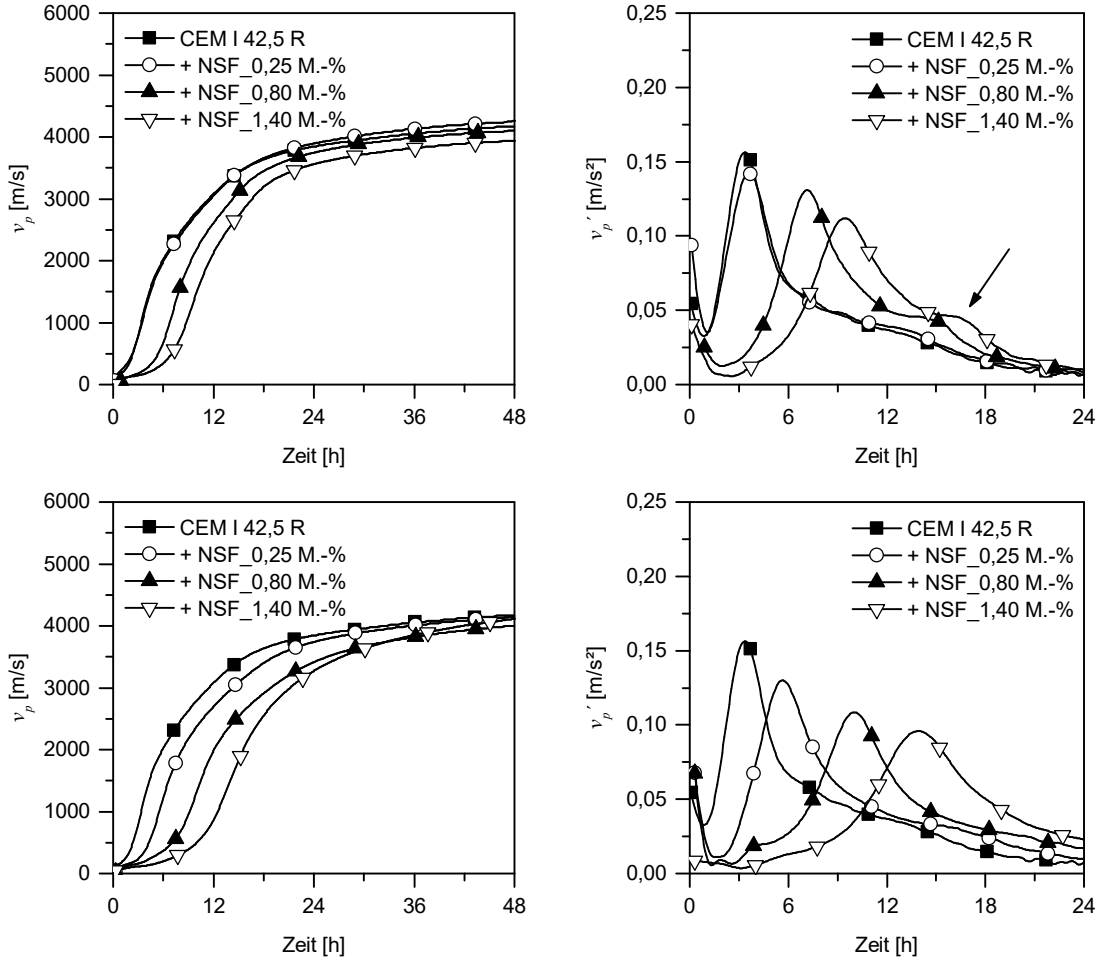


Abb. 2 Ultraschallgeschwindigkeiten v_p (links) und Beschleunigungsraten v_p´ (rechts) bei Zugabe von NSF direkt (oben) und nach 15 Minuten (unten) mit variabler Konzentration zu Zementmörtel (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35, L/$S_{vol.}$ = 60/40);

Abb. 3 zeigt die Korrelationen des anhand der kalorimetrischen Ergebnisse berechneten Accelerationsbeginns mit dem Erstarrungsbeginn sowie mit der Lage der maximalen Schallbeschleunigung unter Zugabe der verwendeten Fließmittel. Unabhängig von der Wirkstoffart, dessen Dosierung sowie der Dosierzeit konnten direkte lineare Zusammenhänge hergestellt werden.

Bei Verwendung der Verzögerer zeigten sich neben der Wirkstoffkonzentration ebenfalls Auswirkungen der Dosierzeit auf die kalorimetrischen Ergebnisse, wie exemplarisch für CEM I 42,5 R SR3 mit Na-Glu in Abb. 4 dargestellt ist. Sowohl durch die Erhöhung der Wirkstoffkonzentration als auch mit verzögerter Dosierung konnte das Einsetzen der Acceleration durch Ausweitung der Induktionsperiode verzögert werden. Des Weiteren wurden bei geringer Wirkstoffkonzentration und verzögerter Dosierung

nach 15 Minuten ähnliche Verzögerungszeiten erzielt wie bei erhöhter Dosierung von 0,15 M.-% v. Z. direkt bei Wasserzugabe. Durch eine nachträgliche Dosierung bzw. Freisetzung der Wirkstoffe ließen sich somit erforderliche Wirkstoffgehalte deutlich reduzieren.

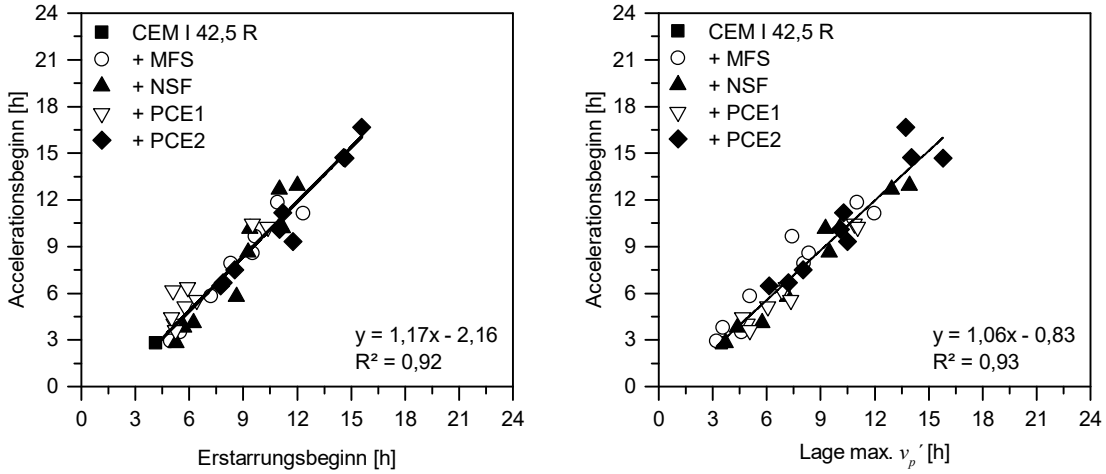


Abb. 3 Korrelation des Accelerationsbeginns mit dem Erstarrungsbeginn (links) sowie der Lage der max. Ultraschallbeschleunigung v_p' für CEM I 42,5 R unter Verwendung der untersuchten Fließmittel (w/z = 0,35)

Ergebnisse von Ultraschalluntersuchungen an Zementleimen unter Einfluss des Na-Glu sind in Abb. 5 dargestellt. Die im Vergleich zu den Untersuchungen mit Fließmitteln deutlich niedrigeren maximalen Schallgeschwindigkeiten von knapp 3000 m/s nach 48 Stunden lassen sich dadurch erklären, dass die Untersuchungen an reinen Zementleimen vorgenommen wurden.

Direkt zu Hydratationsbeginn ist ein schneller Anstieg der Schallgeschwindigkeit bis zu einem Wert von knapp 500 m/s zu beobachten, wie exemplarisch in Abb. 5 links gezeigt. Das anschließende Plateau deckt sich in seiner zeitlichen Lage gut mit der in den kalorimetrischen Untersuchungen zu beobachtenden Induktionsperiode und variert in seiner Ausdehnung je nach zugegebenem Verzögerer und der Dosierzeit.

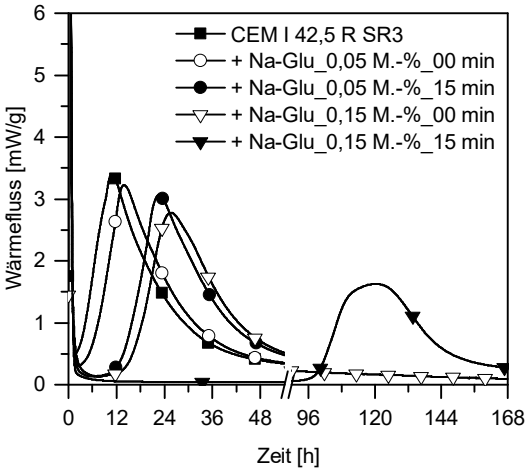


Abb. 4 Einfluss der Dosierzeit und der Wirkstoffkonzentration des Na-Glu auf den Hydratationsverlauf des CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,50)

Analog der Ergebnisse unter Einfluss der Fließmittel kann die zeitliche Lage der maximalen Schallbeschleunigung gut mit dem Einsetzen des Erstarrungsbeginns korreliert werden, wie Abb. 6 links zeigt. Ebenfalls konnte ein Zusammenhang zwischen dem berechneten Accelerationsbeginn der Kalorimetrie mit der Lage der maximalen Schallbeschleunigung hergestellt werden (vgl. Abb. 6 rechts). Da die Korrelatio-

nen auf eine breite Auswahl verschiedener Zemente sowie die Wirkung verschiedener Zusatzmittel zutreffen, vermuten die Autoren eine allgemeine Gültigkeit der vorgestellten Zusammenhänge.

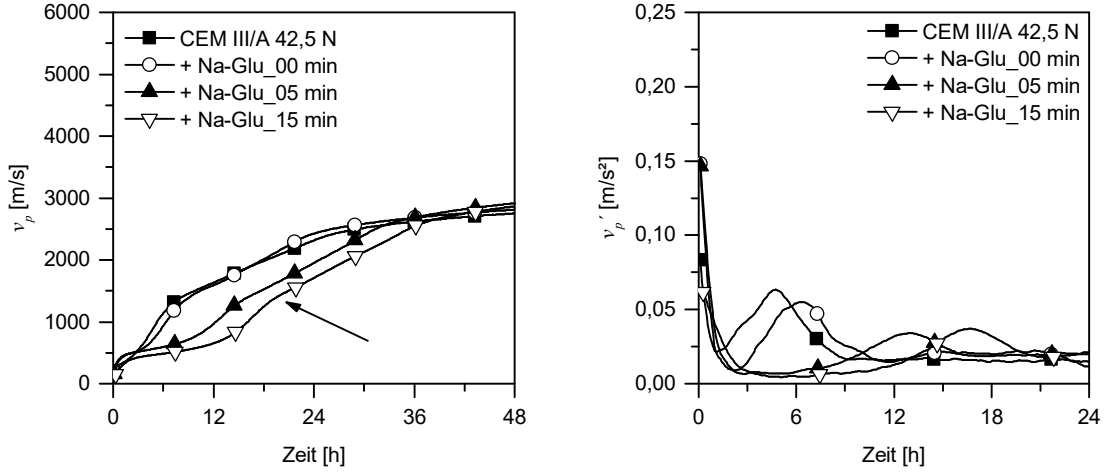


Abb. 5 Ultraschallgeschwindigkeit v_p (links) und Beschleunigungsrate v_p' (rechts) bei Zugabe von Na-Glu (c = 0,05 M.-% v. Z.) zu CEM III/A 42,5 N (w/z = 0,50)

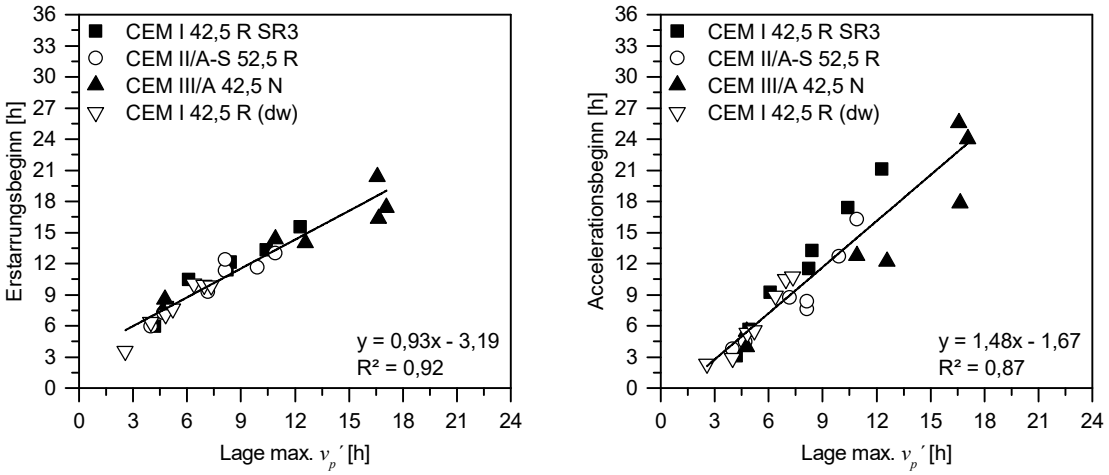


Abb. 6 Korrelation des Erstarrungsbeginns (links) und des Accelerationsbeginns (rechts) mit der Lage der max. Ultraschallbeschleunigung v_p'

4 Zusammenfassung

Entwicklungen während der frühen Zementhydratation können durch Anwendung kalorimetrischer Untersuchungen gut dargestellt werden. Probleme bereitet jedoch die Bestimmung der Erstarrungszeiten anhand kalorimetrischer Untersuchungen. Alternativ besteht die Möglichkeit zur Untersuchung der frühen Zementhydratation mittels in situ Ultraschall. Eine Kombination beider Verfahren ermöglicht die sichere Bestimmung der Erstarrungszeiten. Hierbei korreliert die Lage der maximalen Ultraschallbeschleunigung gut mit dem Einsetzen des Erstarrungsbeginns. Für die Lage der maximalen Wärmeflussrate konnte ein Zusammenhang zum Erstarrungsende hergestellt werden.

Bei den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass diese Zusammenhänge unabhängig vom vorliegenden w/z-Wert und der Zementart, der Leim-Sand-

Zusammensetzung sowie Korngröße und der Verwendung verflüssigender sowie verzögernder Zusatzmittel gilt. Durch die Kombination der drei vorgestellten Untersuchungsmethoden kann die Beurteilung des frühen Hydratationsverlaufs verschiedener Zement-Zusatzmittel-Kombinationen erheblich besser dargestellt werden. Die Möglichkeit zur in situ Untersuchung der frühen Zementhydratation, insbesondere die Bewertung der Schallbeschleunigungen, ermöglicht die genauere Untersuchung von Reaktionsprozessen während der Induktionsperiode.

Somit wird durch eine Kombination der Verfahren zukünftig eine verbesserte Möglichkeit zur Aufklärung der frühen Hydratationsprozesse zementgebundener Systeme gegeben. Weiterhin konnte durch die Bestimmung der Ultraschalllaufzeiten gezeigt werden, dass eine erhöhte Wirkstoffdosierung bzw. deren zeitlich kontrollierte Zugabe einen verzögernden Einfluss auf die gemessenen Schalllaufzeiten bzw. daraus berechnete Beschleunigungen zeigten.

Danksagung

Die Autoren danken den Firmen Sika Deutschland GmbH, Schwenk Zement KG sowie der Dyckerhoff GmbH für die zur Verfügung gestellten Ausgangsstoffe sowie Mandy Stiege für die Unterstützung bei den Laborarbeiten. Die vorgestellten Untersuchungen wurden mit Haushaltsmitteln des Bundes im BMBF-Forschungsvorhaben „Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe“ finanziell unterstützt, wofür herzlich gedankt wird.

Autoren

Henning von Daake, M.Sc.
vondaake@tu-berlin.de

Prof. Dr. Dietmar Stephan
stephan@tu-berlin.de

Technische Universität Berlin
Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie
Gustav-Meyer-Allee 25

D – 13355 Berlin

5 Literatur

[1] Winnefeld F, Becker S, Pakusch J, Götz T. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. Cem. Concr. Comp. 2007;29:251–62.
[2] Nicoleau L. The acceleration of cement hydration by seeding: influence of the cement mineralogy. ZKG Int. 2013:40–9.
[3] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Prüfverfahren für Zement – Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit;(196-3). Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2009.
[4] Schmidt W, Brouwers HJH, Kühne H, Meng B. Zum Einfluss der Menge und Modifikation des Fließmittels auf das Erstarren, die Wärmeentwicklung und die frühen Verformungen von Bindemittelleimen. In: Ludwig H, editor. 18. Internationale Baustofftagung; 2012.
[5] Trtnik G, Valič MI, Kavčič F, Turk G. Comparison between two ultrasonic methods in their ability to monitor the setting process of cement pastes. Cem. Concr. Res. 2009;39:876–82.
[6] Zingg A, Winnefeld F, Holzer L, Pakusch J, Becker S, Figi R et al. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts. Cem. Concr. Comp. 2009;31:153–62.
[7] Bullard JW, Jennings HM, Livingston RA, Nonat A, Scherer GW, Schweitzer JS et al. Mechanisms of cement hydration. Cem. Concr. Res. 2011;41:1208–23.

Moumin, M.; Plank, J.

Zum Verhalten von PCE-Fließmitteln in Oil Well Cement

1. Einleitung

Für eine stabile Zementierung von Bohrungen in großer Tiefe ist die Zugabe von speziellen Additiven zur Tiefbohrzementschlämme notwendig. Die wichtigsten Zusatzmittel hierfür sind Verzögerer, Wasserretentionsmittel, Dispergiermittel, Verdickungsmittel und Entschäumer. Diese Additive beeinflussen die Eigenschaften der Schlämme wie Verpumpbarkeitszeit oder verhindern den unkontrollierten Wasserverlust.

Fließmittel spielen bei der Zementierung und Abdichtung von Öl- und Gasbohrungen eine entscheidende Rolle. Sie bewirken eine Verflüssigung der Zementschlämme und ermöglichen somit das Verpumpen über Strecken von bis zu 20 km. Dabei werden hauptsächlich Polykondensate wie das Aceton-Formaldehyd-Sulfit Harz (AFS) eingesetzt. Im Gegensatz dazu finden Polycarboxylate (PCEs) noch keine breite Anwendung in der Ölindustrie, obwohl sie eine deutlich stärkere Verflüssigungswirkung als die Polykondensate aufweisen.

Aufgrund der Vielzahl an Additiven in der Tiefbohrzementschlämme können Wechselwirkungen zwischen diesen Additiven auftreten, welche deren Wirkung beeinträchtigen (antagonistischer Effekt) oder in seltenen Fällen auch verbessern (synergistischer Effekt) können. [1]

Ein Beispiel für den synergistischen Effekt ist die Kombination aus Polykondensat-Fließmitteln wie AFS und dem Wasserretentionsmittel Hydroxyethylcellulose (HEC). Die Anwesenheit der Fließmittel verstärkt dabei die Wasserrückhaltewirkung der HEC. [2]

Dagegen tritt ein antagonistischer Effekt bei der Kombination von einem synthetisch hergestellten Wasserretentionsmittel (Copolymer aus den Monomeren *2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure* und *N,N-Dimethylacrylamid*) mit einem Verzögerer (Copolymer aus den Monomeren *2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Itaconsäure*) auf. Durch seinen stark anionischen Charakter verhindert der Verzögerer die ausreichende Adsorption des Wasserretentionsmittels, wodurch die Wirksamkeit des Wasserretentionsmittels stark reduziert wird. [3]

In dieser Studie soll die Wirksamkeit von Polycarboxylaten in Tiefbohrzementschlämmen untersucht werden. Hierfür wurden verschiedene PCE Typen (MPEG, APEG, IPEG) und ein AFS Polykondensat verwendet. Die Untersuchungen wurden sowohl an reiner Zementschlämme als auch an einer Zementschlämme mit Silicamehl und Verzögerern durchgeführt.

2. Experimenteller Teil

2.1 Materialien

Tiefbohrzement

Für die Studie wurde ein API Class G Tiefbohrzement (*Dyckerhoff„black label“*) nach den Richtlinien des American Petroleum Institute (API) verwendet. [4]

Silicamehl

Ein Silicamehl (SSA-1 der *Halliburton Company*, Celle, Deutschland) wurde dem Zement beigemischt, um zu verhindern, dass der Zement bei Temperaturen über 110 °C aufgrund einer Phasenumwandlung der CSH Phasen Festigkeit verliert.

Verzögerer

Als Verzögerer wurden kommerzielle Proben des Na-Lignosulfonats (HR-5® der *Halliburton Company*, Celle, Deutschland) und der Weinsäure (HR-25® der *Halliburton Company*, Celle, Deutschland) verwendet.

Entschäumer

Als Entschäumer wurde Tego Antifoam® MR 2132 von *Evonik* verwendet.

Dispergiermittel

R-45PC6 (MPEG-PCE)
Das R-45PC6 PCE wurde mittels freier radikalischer Copolymerisation aus dem Macromonomer Polyethylenglykolmethacrylat (mit 45 Ethylenoxid-Einheiten in der Seitenkette) und dem Monomer Methacrylsäure in wässriger Lösung synthetisiert. Hierbei wurde Natriumpersulfat als Radikalstarter und 3-Mercaptopropionsäure als Kettenregler verwendet. Diese Synthese liefert ein Gradientcopolymer mit dem molaren Verhältnis Polyethylenglykolmethacrylat : Methacrylsäure = 1 : 6. [5]

34APEG
Das 34APEG wurde mittels freier radikalischer Copolymerisation in Substanz aus dem Macromonomer α-Allyl-ω-Methoxypolyethylenglykol und dem Monomer Maleinsäureanhydrid synthetisiert. Als Radikalstarter wurde Dibenzoylperoxid verwendet. Bei dieser Reaktion wurden die Monomere in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 (α-Allyl-ω-Methoxypolyethylenglykol : Maleinsäureanhydrid) eingesetzt. [6]

52IPEG5.8
Das 52IPEG5.8 wurde durch freie radikalische Copolymerisation von dem Macromonomer Isoprenyloxy-polyethylenglykol mit Acrylsäure in Gegenwart eines Radikalstarters (Natriumpersulfat) und eines Kettenreglers (3-Mercaptopropionsäure) synthetisiert. Hierbei betrug das molare Verhältnis Isoprenyloxypolyethylenglykol : Acrylsäure = 1 : 5,8. [7]

AFS (CFR-3)
Ein AFS (CFR-3® der *Halliburton Company*, Celle, Deutschland) wurde verwendet.

2.2 Herstellung der Zementschlämmen

Die Zementschlämmen wurden nach der *API Specification* 10B-2 angemischt. [8] Die Zusammensetzungen der Zementschlämmen sind im **Abschnitt 2.2.3** dargestellt. Das Wasser und die flüssigen Komponenten wurden in einem *Waring Blender* (Torrington, CT) vorgelegt. Separat wurden Tiefbohrzement, Silicamehl und die festen Komponenten abgewogen, trocken vermischt und innerhalb von 15 s dem Anmachwasser bei 4.000 U/min zugegeben. Anschließend wurde die Suspension für 35 s bei 12.000 U/min gerührt. Die eingesetzten Additive wurden prozentual auf den Zementgehalt bezogen (*by weight of cement*; bwoc).

2.3 Bestimmung der Zementleim-Rheologie

Die Rheologien der nach *API Specification 10B-2* angemischten Zementschlämmen wurden mittels eines Rotationsviskosimeters *FANN 35SA* (*Fann Instruments Company*, Houston, USA) vermessen. Hierfür wurden die Zementschlämmen nach dem Anmischen in einem *Waring Blender* 20 Minuten bei der gewünschten Zieltemperatur (27 °C) in einem atmospherischen Konsistometer (*Model 1250*, *Chandler Engineering*, Tulsa, USA) homogenisiert. Die Werte der Rheologien wurden alle 10 s bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge 3-6-100-200-300-200-100-6-3 U/min ermittelt. Die Werte bei 3, 6, 100 und 200 U/min stellen Mittelwerte dar. Die ermittelten Rheologiewerte wurden zur Überführung in die Einheit [lbs/100 ft^2] mit der Federkonstante F=1 und dem Faktor 1,065 multipliziert.

2.4 Zusammensetzung der Zementschlämmen

Die Zementschlämmen, die für die Rheologiemessungen verwendet wurden, sind in **Tabelle 1** und **2** dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der reinen Zementschlämme (w/c = 0,35)

Komponente	Menge
Zement API Class G	700 g
DI Wasser	245 g
Dispergiermittel	0,35 – 2,8 g*
Tego Antifoam	0,7 g

***** 0.05 – 0.4 % bwoc

Tabelle 2: Zusammensetzung der Hochtemperatur-Zementschlämme (w/c = 0,38)

Komponente	Menge	Dosierung
Zement API Class G	700 g	
Silicamehl (SSA-1)	245 g	35 % bwoc
DI Wasser	266 g	
HR-5® (Lignosulfonat)	4,2 g	0,6 % bwoc
HR-25® (Weinsäure)	3,15 g	0,45 % bwoc
Dispergiermittel	0,7 – 2,1 g	0,1 % – 0,3 % bwoc
Tego Antifoam	0,7 g	

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Rheologiewerte der reinen Zementschlämme

Tabelle 3: Rheologie der reinen Zementschlämme bei 27 °C

Fließmittel	Dosierung	Schubspannung [lbs/100 ft^2] bei einer Scherrate von [U/min]					
		3	6	100	200	300	600
R-45PC6	0,0 %	23	34	156	194	228	> 300
	0,05 %	18	22	56	83	113	199
	0,075 %	7	8	29	53	79	157
	0,1 %	1	2	14	29	47	107
34APEG	0,0 %	23	34	156	194	228	> 300
	0,1 %	11	12	38	62	89	164
	0,2 %	1	1	13	31	47	110
52IPEG5.8	0,0 %	23	34	156	194	228	> 300
	0,05 %	12	14	44	68	93	173
	0,075 %	3	4	24	48	72	141
	0,1 %	1	2	14	30	54	105
CFR-3®	0,0 %	23	34	156	194	228	> 300
	0,1 %	22	33	111	144	174	257
	0,2 %	18	24	66	93	116	195
	0,3 %	5	6	27	49	76	150
	0,4 %	1	2	20	42	68	141

Im Allgemeinen zeigen die Polycarboxylate einen stärkeren Verflüssigungseffekt als das Polykondensat CFR-3® in der reinen Zementschlämme. Für einen annähernd gleichen Verflüssigungseffekt, der mit 0,1 % bwoc 52IPEG5.8 erreicht wird, benötigt man 0,4 % bwoc CFR-3®.

Das 52IPEG5.8 PCE, gefolgt von R-45PC6, zeigt die stärkste Dispergierwirkung auf die Rheologie der Zementschlämme, während das APEG PCE (34APEG) die geringste Dispergierwirkung von den PCEs aufweist.

3.2 Rheologiewerte der Zementschlämme für Hochtemperaturanwendungen

Diese Zementschlämme (**Tabelle 2**) wurde mit Silicamehl und zwei üblichen kommerziellen Verzögerern (HR-5®, HR-25®) angemischt, wie es für Anwendung bei hoher Temperatur üblich ist. **Tabelle 4** zeigt die Ergebnisse der rheologischen Messungen bei 27 °C.

Tabelle 4: Rheologiewerte der Zementschlämme für Hochtemperaturanwendungen bei 27 °C

Fließmittel	Dosierung	Schubspannung [lbs/100 ft^2] bei einer Scherrate von [U/min]					
		3	6	100	200	300	600
R-45PC6	0,0 %	15	21	112	206	> 300	> 300
	0,1 %	19	21	118	219	> 300	> 300
	0,2 %	17	21	120	232	> 300	> 300
	0,3 %	10	12	104	206	> 300	> 300
34APEG	0,0 %	15	21	112	206	> 300	> 300
	0,1 %	17	21	114	213	303	> 300
	0,2 %	9	12	114	222	> 300	> 300
	0,3 %	3	6	86	178	> 300	> 300
52IPEG5.8	0,0 %	15	21	112	206	> 300	> 300
	0,1 %	14	19	125	238	> 300	> 300
	0,2 %	3	6	104	225	> 300	> 300
	0,3 %	2	3	72	179	> 300	> 300
CFR-3®	0,0 %	15	21	112	206	> 300	> 300
	0,1 %	15	20	106	189	271	> 300
	0,2 %	16	21	106	187	271	> 300
	0,3 %	17	21	110	201	276	> 300

In Gegenwart von Silicamehl und Verzögerern wird eine Einschränkung der Wirkung sowohl der Polycarboxylate als auch des Polykondensats beobachtet. Alle getesteten Fließmittel benötigen eine stark erhöhte Dosierung im Vergleich zur reinen Schlämme, um eine Verflüssigungswirkung zu erzielen. Zum Beispiel zeigt R-45PC6, welches ein Standardprodukt in der Betonindustrie ist, bei 27 °C fast keine Wirkung. Das 52IPEG5.8 zeigt dabei weiterhin die beste Dispergierwirkung. CFR-3® zeigt erst bei erhöhter Dosierung eine leichte Verflüssigungswirkung bei höheren Scherraten.

Die Ergebnisse aus **Tabelle 4** zeigen, dass die Wirkung aller Fließmittel stark von der Schlämmenzusammensetzung abhängt. Die Dispergierwirkung nimmt in Anwesenheit von zusätzlichen Additiven stark ab. Um festzustellen, welches Additiv für diesen negativen Effekt verantwortlich ist, wurden weitere Tests durchgeführt. Hierbei wurde

jeweils eine Komponente aus der Zementrezeptur entfernt und die Messungen mit diesen Schlämmen bei 27 °C durchgeführt.

3.3 Einfluss der Additive auf die Wirksamkeit der Dispergiermittel

Um den Grund dieses Verhaltens zu bestimmen, wurden rheologische Messungen bei 27 °C durchgeführt, bei denen jeweils eine oder mehrere Komponenten (HR-5®, HR-25® oder Silicamehl) aus der Hochtemperatur-Zementschlämme (Zusammensetzung in **Tabelle 3**) entfernt wurden. Die Rheologiewerte sind in **Tabelle 5** zusammengefasst. Die verwendete Dosierung von 52IPEG5.8 ist 0,1 % bwoc und von CFR-3® 0,4 % bwoc.

Tabelle 5: Rheologiewerte der Zementschlämme für Hochtemperaturanwendung in Abwesenheit von einzelner Additive bei 27 °C

Komponente	Schubspannung [lbs/100 ft²] bei einer Scherrate [U/min] von					
	3	**6**	**100**	**200**	**300**	**600**
52IPEG5.8, HR-5®/HR-25®, Silicamehl	14	19	125	238	> 300	> 300
- HR-5®	1	1	50	135	250	> 300
- HR-25®	13	19	99	179	256	> 300
- HR-5®/HR-25®	6	7	54	113	175	> 300
- Silicamehl	9	10	28	49	72	132
CFR-3®, HR-5®/HR-25® Silicamehl	17	23	121	224	> 300	> 300
- HR-5®	12	17	108	204	306	> 300
- HR-25®	7	11	94	178	259	> 300
- HR-5®/HR-25®	10	13	86	166	244	> 300
- Silicamehl	10	11	27	46	66	117

Die Messergebnisse zeigen, dass die Wirkung von IPEG stark von den beiden Verzögerern HR-5® (Lignosulfonat) und HR-25® (Weinsäure) abhängig ist. Beide Verzögerer haben einen negativen Effekt auf die Dispergierwirkung des PCEs. Wird einer der Verzögerer aus der Rezeptur entfernt, so ist die Rheologie niedriger, obwohl beide Verzögerer selbst einen verflüssigenden Effekt aufweisen. Das Lignosulfonat HR-5® hat dabei den stärksten negativen Einfluss auf das PCE. Der Grund für diese Beeinträchtigung liegt vermutlich an einer kompetitiven Adsorption zwischen dem Verzögerer und dem PCE. Die Verzögerer, vor allem HR-5®, verhindern die Adsorption des PCEs an der Zementoberfläche und verringern somit seine Wirksamkeit.

Auch für CFR-3® ist ein negativer Einfluss der beiden Verzögerer auf die Rheologie zu beobachten. Dieser Effekt ist allerdings nicht so stark wie für das 52IPEG5.8. Außerdem zeigt das HR-25® hier eine stärkere Beeinträchtigung der Dispergierwirkung als das HR-5®, auch bei niedrigen Scherraten. Werden hier beide Verzögerer entfernt, so sind die Rheologiewerte sehr ähnlich zum System ohne HR-25®, nur bei höheren Scherraten sind sie geringer.

Die Beeinträchtigung der Verflüssigungswirkung bei Anwesenheit beider Verzöger ist beim CFR-3® deutlich geringer als beim 52IPEG5.8.

Anhand der Messungen wird deutlich, dass 52IPEG5.8 und CFR-3® auf die Gegenwart von anderen Additiven unterschiedlich reagieren. Allgemein zeigen beide hier getesteten Verzögerer einen negativen Effekt auf die Dispergierwirkung.

4. Zusammenfassung

In der reinen Zementschlämme zeigen die getesteten PCEs im Vergleich zu dem Polykondensat AFS (CFR-3®) eine deutlich stärkere Dispergierwirkung. Das Polycarboxylatfließmittel 52IPEG5.8 reduziert die Viskosität der Zementschlämme am stärksten.

Die Wirkung der Fließmittel ist jedoch stark von der Zementschlämmen-zusammensetzung abhängig, da die Anwesenheit von Verzögerern die Dispergierwirkung der PCEs stark beeinträchtigt, während sie die Wirksamkeit vom AFS nicht so stark beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, dass PCEs sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Tiefbohrzement-Additiven reagieren können. Während Polykondensate nicht so empfindlich sind, muss hingegen bei Verwendung von PCEs sehr auf die Wahl der Additive geachtet werden.

Literatur

[1] Plank, J., Tiemeyer, C., Bülichen, D., Recalde Lummer, N., *A Review of Synergistic and Antagonistic Effects Between Oilwell Cement Additives*, SPE Drilling & Completion 28 (2013), 398 – 404.

[2] Bülichen, D., Plank, J., *Role of Colloidal Polymer Associates for the Effectiveness of Hydroxyethyl Cellulose as a Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement*, J. Appl. Polym. Sci. 126 (2012), E25 – E34.

[3] Tiemeyer, C., Plank, J., *Working Mechanism of a High Temperature (200 °C) Synthetic Cement Retarder and its Interaction with an CaATBS-co-NNDMA-Based Fluid Loss Polymer in Oil Well Cement*, J. Appl. Polym. Sci. 124 (2012), 4772.

[4] *API Specification 10A*, 24th Ed., American Petroleum Institute, Washington (2002).

[5] Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P. R., Schaefer C., *Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), 1210–1216.

[6] Akimoto, S., Honda, S., Yasukohchi, T., *Additives for Cement*, EP 0 (1992), 291, 073.

[7] Yamamoto, M., Uno, T., Onda, Y., Tanaka, H., Yamashita, A., Hirata, T., Hirano, N., *Copolymer for Cement Admixtures and its Production Process and Use*, US 6 (2004), 727, 315.

[8] *API Recommended Practice 10B-2,* 1st Ed., American Petroleum Institute, Washington (2005).

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Johann Plank
Technische Universität München
Lehrstuhl für Bauchemie
Lichtenbergstr. 4
85747 Garching

sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Ali, M., Stötzel, T., Trettin, R.

Synthesis and Applications of Titania Nanotubes on Early Age Hydration of C_3S and its Effects on Mechanical Properties of Cement

1. Introduction

Modifications of concrete by adding nanomaterials have the ability to develop new classes of concrete materials with enhanced properties and functions. Manipulating the surface area of materials at nanoscale has particular importance for concrete. As the surface area per unit mass of a material increases, a large quantity of material can come into contact with surrounding materials and finally it affects the reactivity. Nanomaterials can possess unique chemical, physical and biological properties as compared to their bulk materials. The applications of nanomaterials in the concrete construction are relatively new and so far the concrete related research has been conducted on carbon nanotubes [1] and nano-SiO_2 [2]. Many other nanomaterials are being synthesized and utilized in construction industry such as nano-Fe_2O_3, nano-Al_2O_3 and nanoclay particles [3] but the ones which gain more reputation due to their impressive properties and explicabilities in different fields of life are carbon nanotubes and TiO_2 nanoparticles and nanotubes. Since the discovery of TiO_2 nanotubes [4], the amount of published work related to this topic is growing year by year indicating the great interest. Some of the emerging applications of such TiO_2 nanomaterials are as photocatalysis dye sensitized solar cells and sensors [5]. During the last few years much attention has been given to explore the different properties of this material in field of concrete science including early hydration behavior of alite (C_3S) [6] and belite (C_2S) [7], thermal and mechanical properties and also water permeability of high strength self-compacting concrete [8]. A question arises that besides the above mentioned material which further material can be used to enhance the desired properties of concrete. A useful domain can be inorganic nanotubes consisting of appropriate material and interact with C-S-H phases. Exhibiting such properties could provide the route to use this material as nanoreinforcement and obtain other useful properties. By keeping this fact in mind that cement is a mass production material, a comparatively easy synthesis approach for the production in bulk quantity of TiO_2 nanotubes (TiNTs) was adopted as described in our previous work [9-10]. Recent work deals with the influence of nanotubes (TiNTs) on hydration behavior, strength development and sorption properties of nanotubes (TiNTs).

2. Experimental Procedure

2.1. Raw Materials

TiO_2 (Anatase) was used as starting material with average particle size less than 1 µm. Chemical reagents for nanotubes production were Sodium hydroxide, Hydrochloric acid for mechanical properties Portland cement (Cem1 42.5R) was used chemical composition is given in table 1. To study the hydration behavior C_3S was synthesized in-house by using high purity quartz and calcite powder. Quantitative XRD analysis and Franke methods revealed 0.5%, 0.8% free lime respectively.

2.2. Experimental Process

Sodium hydroxide (NaOH) aqueous solution was added in a PTFE flask under reflux conditions, TiO_2 (Anatase) was added as starting material with average particle size of less than 1 μm. Different steps were followed for the complete conversion of Anatase to nanotubular structures including annealing in NaOH solution, washing with deionized water and hydrochloric acid (HCl) solution until pH of 6-7 is reached, followed by calcination of the material at different temperatures and time intervals to optimize the desired properties.

Nitrogen adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020) was used to determine the BET surface area and pore size distributions. The size and morphology of the TiNTs were measured by using scanning electron microscope (SEM). Hydration behavior was studied by using differential calorimetric analysis (DCA) (Toni Hexacal). For hydration process three mixtures of 2 g C_3S as reference, 0.04 g TiNTs in 1,96 g C_3S and 0.08 g TiNTs in 1.92 g C_3S at partial cement replacement level 2% and 4% respectively were homogenized using pestle and mortar and then transferred to test tubes. 1.20 g of water was taken (0.60 w/s) in needles syringes. Reaction was started after thermal equilibrium was established. After stopping the hydration, similar samples were used to evaluate the morphology of material after 48 hours.

To prepare the specimen for mechanical properties, the cement (CEM I 42.5 R) was used and chemical composition of cement is given in table 1. Cement was added into the mixer and titania nanotubes (TiNTs) were dispersed in 90% required water for 3 minutes by ultrasonication. TiNTs suspension was then added to the cement and cup was rinsed with remaining 10% of water and also added to cement. These mixtures were transferred to prismatic moulds of dimensions 15 x 15 x 60 mm^3. Samples were stored in a humidity chamber at standard climate (>95% rel. humidity, 20°C) for one day. After 24 hours the samples were demolded and stored again at standard climate (>95% rel. humidity, 20°C). Compressive strength and flexural strength were measured after 2 days and 28 days.

In situ XRD measurement was conducted on the sample containing C_3S with TiNTs to observe the formation of hydration products. The sample for XRD measurement of wet pastes was prepared by adding the solid mixture to water with w/s ratio equal to 0.4 for 1 minute. Afterwards the sample was placed in XRD sample holder. A sealed chamber had been used to prevent carbonation and drying during the course of hydration. This was done by covering the sample with X-ray transparent Kapton film. Diffraction patterns were continuously recorded by PANalytical, X'Pert PRO diffractometer, under CuKα (1.540 Å) radiation, equipped with X'Celerator detector in the range of 7-74 in 2θ.

Table.1:
Chemical composition of Portland cement by XRF

CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO
67.1%	20.7%	2.65%	4.11%	2.89%	1.28%	0.82%	0.017%	0.052%	0.014%

3. Results and discussions

SEM images show the complete conversion of granular particles into nanotubes (TiNTs). It is evident from the results in Figure 1 (right) several tubular shaped structures of titania nanotubes can be seen in the form of very fine bundles which are absent in Figure 1 (left) powder form of raw material. Nanotubes are present in the form of clusters and bundles with diameter ranging from 5-80 nm and length of several micrometers. The average diameter of the product is estimated to be 40 nm and length in several microns. By optimizing the synthesis conditions specific surface area (BET) ranging from 250 m^2/g to 318 m^2/g was achieved. Pore size distribution was determined by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method which ranges from 1 nm to 50 nm lies in the mesoporous region.

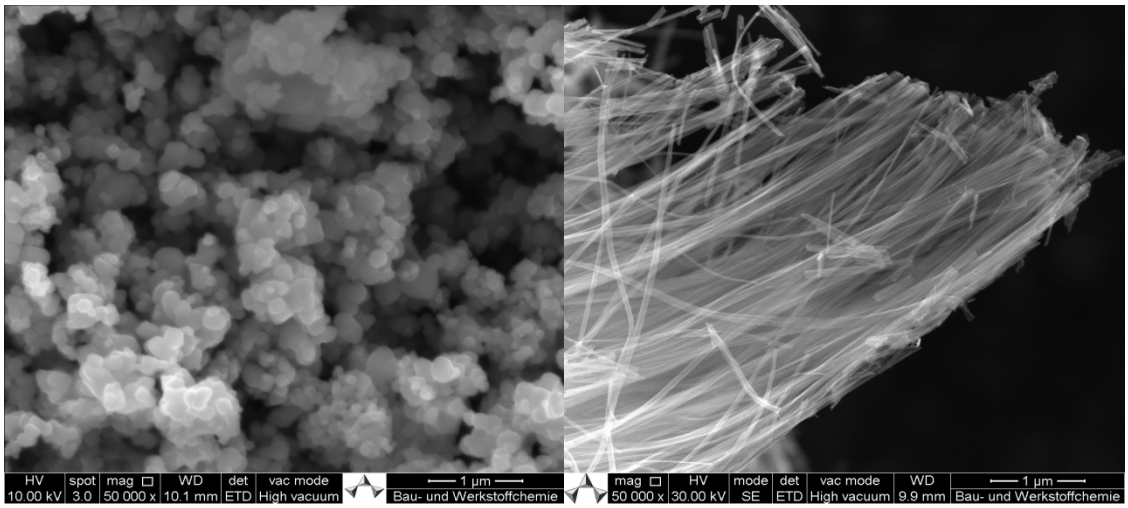


Figure.1: Raw material TiO_2 (Anatase) used for the synthesis of nanotubes (left), titania nanotubes (TiNTs) (right)

Differential colorimetric analysis was carried out on reference sample C_3S and nanotubes at partial replacement level of 2% and 4%. First 48 hours data was analyzed starting from the time of mixing of C_3S and water. Figure 2 (left) indicates the main peaks occurrence earlier in case of 2% and 4% titania nanotubes as compared to reference C_3S sample. Similar behavior has been observed in case of induction period shortening and detailed values are given in table 2. Results show that the addition of titania nanotubes results in increase of reaction rate and shortening of its duration. Considering the nanotubes mixes end of acceleration period is 28% and 48% earlier as compared to C_3S sample. Figure 2 (right) shows the difference in cumulative heat evolved with time of C_3S and samples containing nanotubes. It can be seen that after induction period the amount of energy released is higher in nanotubes containing samples which is due to early precipitation of hydration products. Nanotubes can act as potential heterogeneous nucleation sites for the accumulation of hydration products. The grain boundary region becomes densely populated with nuclei and transformed completely in C-S-H phases early in the overall process of hydration. Expected ionic sorption of Ca^{2+} can also lead to faster reaction as described in earlier work of Trettin et al [11] that early hydration products are able to absorb Ca^{2+} from solution. In case of 4% titania nanotubes with C_3S a sharp decrease in total heat has been observed after 12 hours.

It is due to the fact that similar amount of water was selected for proper comparison of samples and in case of 4% nanotubes sample the amount of water required for reaction was not enough to react with material, thus resulting in lowering of hydration rate after certain time of hydration.

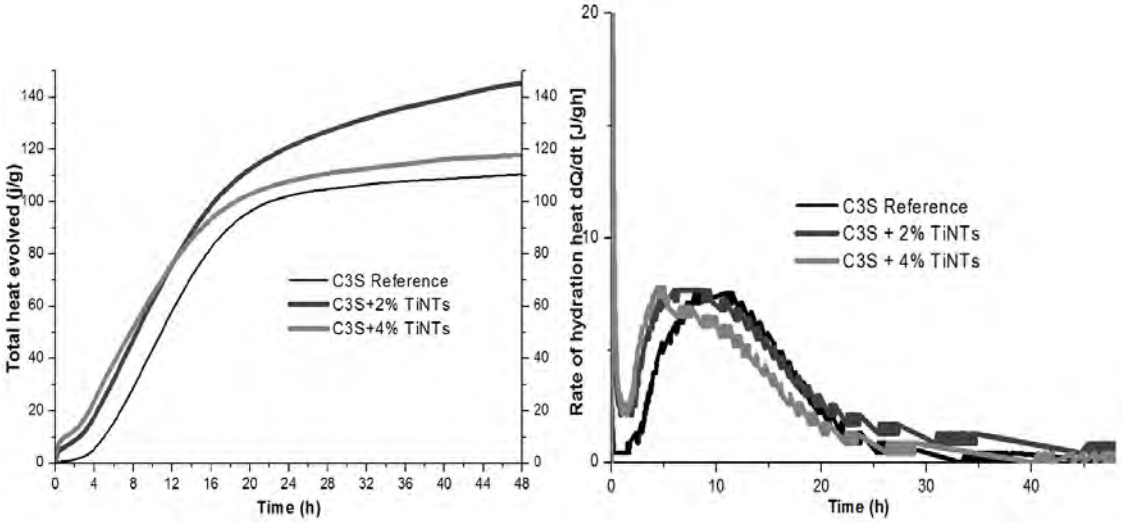


Figure.2: Hydration behavior of C_3S and C_3S in presence of TiNTs (left) and cumulative heat of hydration (right)

Table. 2:
Calculated duration of hydration reaction of C_3S and C_3S with TiNTs

Sample	End of Induction period (h)	End of Acceleration period (h)
C_3S	2.1	9.5
C_3S + 2% TiNTs	1.8	6.8
C_3S + 2% TiNTs	1.7	4.8

The formation of hydration products was also investigated in situ by XRD. The measurements were performed with a Panalytical X-ray diffractometer with Cu Kα radiation for 48 h. Around 18° 2θ in both diffractograms appearance of crystalline portlandite $Ca(OH)_2$ can be observed and two big signals between 30^0 2θ and 35° 2θ values show the decrease of C_3S. The formation of portlandite is used as an indicator for the reaction progress of C-S-H phases formation. Figure 3 shows the formation of portlandite from pure C_3S starts after 6.5 h. In presence of TiNTs the formation of portlandite starts 2.3 hours earlier i.e. at 4.3 h, which indicates the early beginning of acceleration period.

These results are in accordance with the results from the DCA measurements. Given results show the influential effect of TiNTs for portlandite building and in the early hydration products formation.

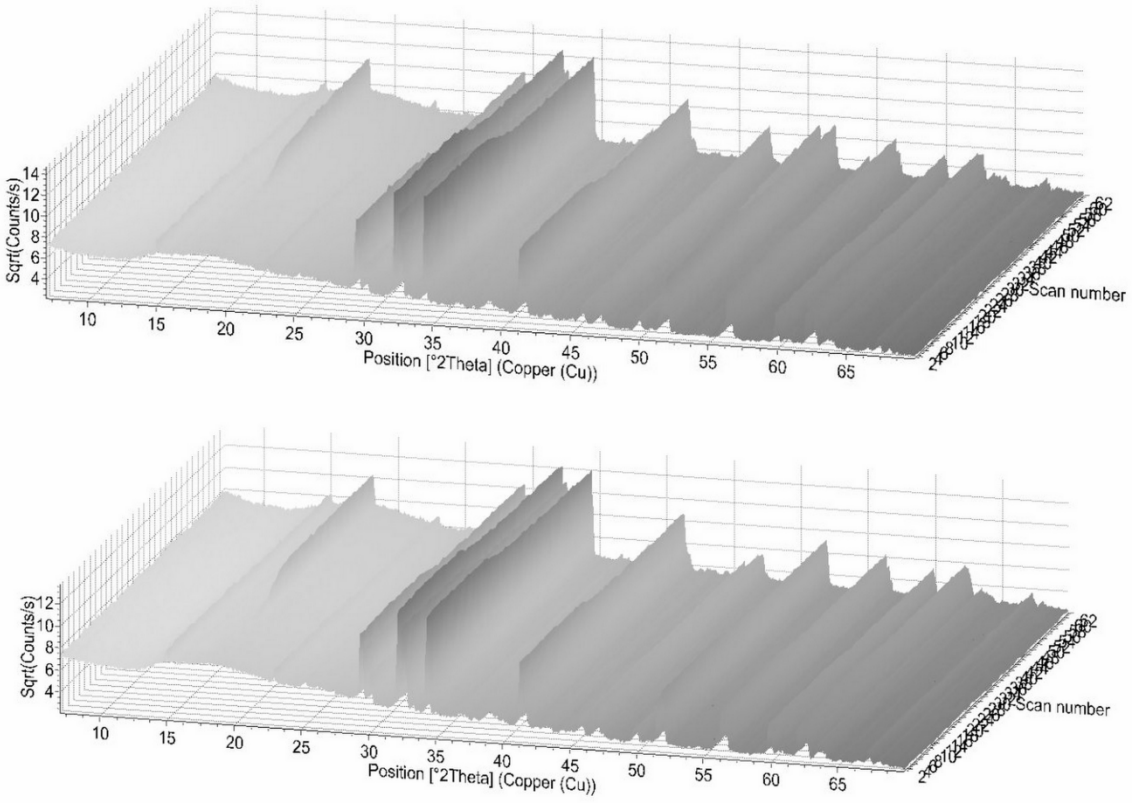


Figure.3: In situ XRD analysis of C_3S (top) and C_3S with 1% TiNTs (down)

However the direct formation of C-S-H phases cannot be monitored by using in situ XRD because of their short range order but the decrease in C_3S during hydration and formation of crystalline portlandite can be estimated.

The mechanical properties of cement and cement with TiNTs upto 1% replacement are shown in figure 4. Comparison of results show that increase in compressive strength after 2 days and 28 days was 18% and 11% respectively in case of TiNTs. Similar behavior was observed for flexural strength after 28 days where the increase is 25% in nanotubes containing samples, however 2 days flexural strength did not show any apparent change. Improvement in strength is due to the fact that nanotubes provide nucleation sites for accumulations of hydration product and expected sorption properties of nanotubes as we have described in our previous study [10]. More dense hydration products are formed which lead to improvement in microstructures and strength development.

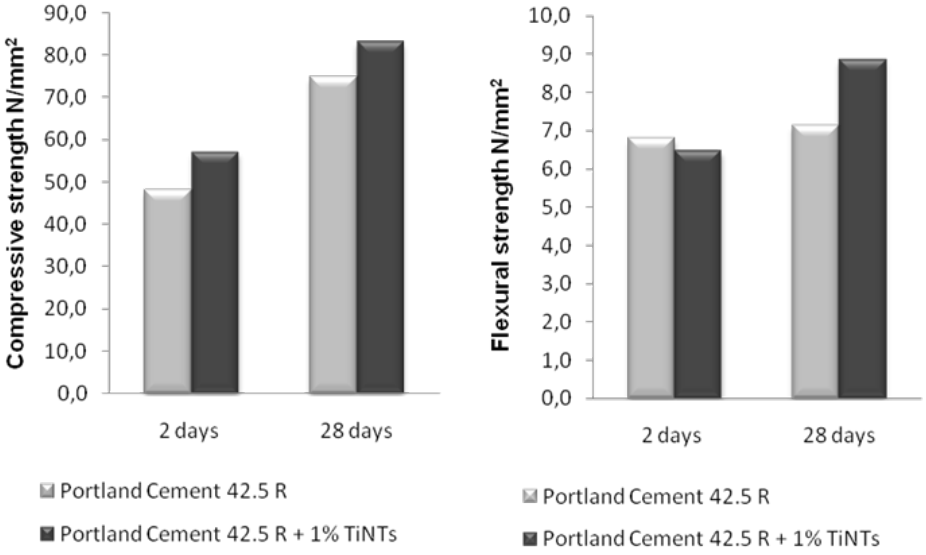


Figure.4: Compressive strength (left) and flexural strength (right) after 2 days and 28 days

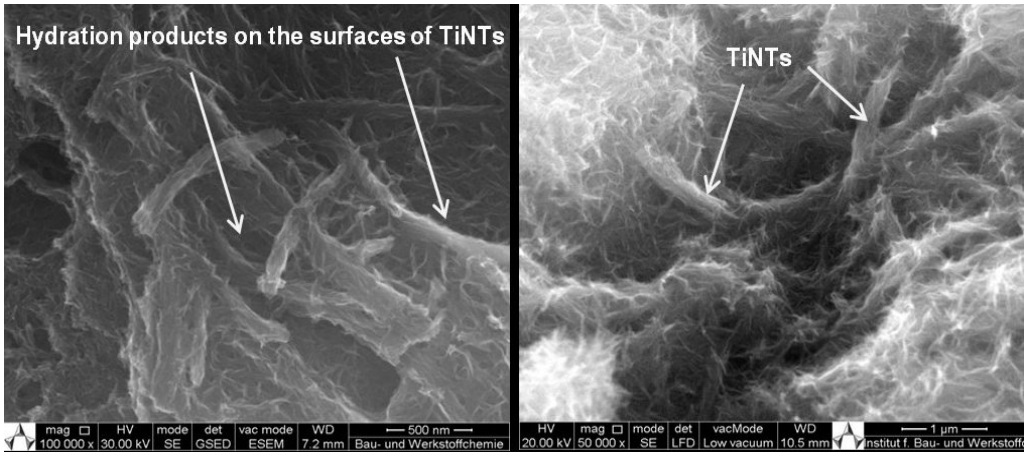


Figure.5: Formation of C-S-H phases after 2 days of hydration Portland cement (left) and C_3S (right)

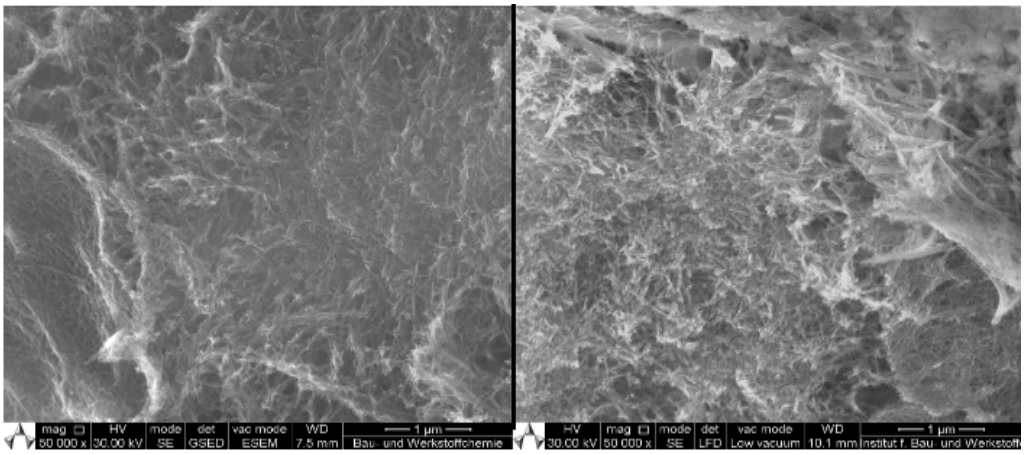


Figure.6: SEM images of titania nanotubes modified cement after 2 days

Hydration process was stopped after 2 days by freeze drying methods and samples were evaluated under scanning electron microscope. It can be seen in figure 5, that hydration products formed not only on the cement grains but also on the nanotubes surfaces. Nanotubes orient themselves between the cavities and pores and cause the microstructure improvement which can be seen in fig 6, thus affecting the physical and mechanical properties of cement paste.

4. Conclusions

Titania nanotubes (TiNTs) were synthesized using modified hydrothermal methods using low cost materials and optimizing the synthesis conditions, nanotubes properties were enhanced successfully including specific surface area, as compared to their raw material TiO_2 (Anatase) which was used for their synthesis.

The influence of adding TiNTs on cementious system was studied as a part of this work. Results have shown influential effects of TiNTs on the early hydration of C_3S by reducing the duration of hydration and higher cumulative heat of hydration in case of 2% and 4% TiNTs.

Mechanical properties results indicate that when cement was partially substituted with TiNTs even at small dosage of 1%, the strength of the cement was increased significantly as compared to cement without nanotubes.

Results evidently show the potential applications of titania nanotubes as nano reinforcement materials. Preliminary experiments were performed in the present work. More investigations are required to explore the inherent properties of titania nanotubes (TiNTs).

References

[1] Butters, V.; Kowald, T.; Mahjoori, M.; Trettin, R.; (2015) *Surface Modified Carbon Nanotubes for an Enhanced Interaction with Cement Based Binders*, Proceedings of the 5th International Symposium on Nanotechnology in Construction (253-258), Chicago.

[2] Korpa, A.; Trettin, R,: Böttger, K. G,: Thieme, J.; Schmidt, C, (2008) *Pozzolanic reactivity of nanoscale pyrogene oxides and their strength contribution in cement-based systems,* Advances in Cement Research, 20 (35–46).

[3] Sanches, F.; Sobolev, K.; (2010) *Nanotechnology in concrete* – A review. Construction and Building Materials 24 2060-2071.

[4] Kasuga, T, et al. (1998*) Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir 3160-3163

[5] Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.; (1999) *TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, USA.

[6] Lee, B. Y.; Kurtis, K. E.; (2010) *Influence of TiO_2 nanoparticles on early C_3S hydration*. Journal of the American Ceramic Society 93 (3399–3405).

[7] Lee, B. Y.; Kurtis, K. E.; (2012), *Proposed Acceleratory Effect of TiO_2 Nanoparticles on Belite Hydration: Preliminary Results.* Journal of American Ceramic Society, 95[1] 365–368.

[8] Nazari, A.; Riahi, S.; (2010) *the effect of TiO_2 nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete*. Materials Science and Engineering: A. 528(2):756-763.

[9] Stötzel, T.; Ali, M.; Trettin, R.; (2011) Neue Nanopartikel zur Verbesserung der Eigenschaften von zementären Bindemitteln, Tagung Bauchemie, GDCh Tagungsband P. 344-349, Hamburg, Germany.
[10] Ali, M.; Pritzel, C.; Trettin, R.; (2015) *Synthesis of titania nanoparticles and study of its influence in cementitious systems*, *Proceedings of the 5th International Symposium on Nanotechnology in Construction, Chicago*.
[11] Trettin, R.; G. Oliew, C.; Stadelmann, W.; Wieker, (1991)*Very early hydration of dicalcium Silicate-polymorphs*, Cement and Concrete Research 21 757–764..

Authors:

Mehboob Ali
Universität Siegen
Paul Bonatz-Str. 9-11

57076 Siegen
mehboob@chemie.uni-siegen.de

Dr. rer. nat. Timo Stötzel
Universität Siegen

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Nalet, C., Nonat, A.

Effect of the stereochemistry and of the ionic group of small organic molecules on their adsorption on calcium silicate hydrates and on their complexation property

1. Introduction

Retarding admixtures are used to extend cement setting time by preventing early stiffening. They are often added in concrete slurries to counteract the accelerating effect of hot weather or for long distance transport. On the other hand, the retardation is often a drawback as reported with some plasticizers such as sugar derivatives (lignosulfonate, glucose …) or superplasticizers (PNS, PMS and some PCE's) [1-3]. Retardation is a practical concern for industrial applications but it is a complex phenomenon which is not clearly understood and which limits the development of improved admixtures.
Some authors studying the mechanisms of retardation, suggested an adsorption of the molecules on calcium silicate hydrates (C-S-H) during the hydration of silicates present in cement [2, 4, 5]. The effect of a possible complexation between the admixtures and calcium and/or silicon ions was also proposed [6, 7]. Although several papers have been published, the adsorption of organic molecules on C-S-H and their ability to complex ions have rarely been deeply investigated and especially compared. Hence, this study focuses on the adsorption of small organic molecules on synthetic C-S-H and on their ion complexation. The chemicals differ from one another by small progressive modifications of their stereochemistry and of their ionic groups (hydroxyl, carboxylate and phosphonate). The adsorption of the molecules on portlandite and their calcium complexing power are first investigated. Secondly, the adsorption isotherms of organics on C-S-H and their aqueous ion complexation are studied.

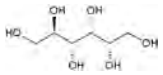
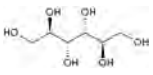
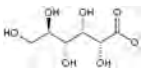
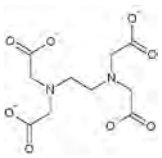
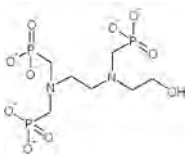
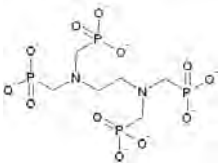
2. Experimental procedures

2.1. Materials

The water used for the preparation of suspensions and solutions was both distilled and deionised. The molecules studied were D-glucitol (≥98%), D-mannitol (≥98%) from Sigma Aldrich, sodium gluconate (≥98%) from Merck, all as a powder form, sodium salts of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA, 32.9 %bw), 2-hydroxyethyl ethylenediamine tri(methylenephosphonic acid) (HEDTMP, 25.9 %bw) and ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) (EDTMP, 26.1 %bw) from Bozzetto as aqueous solution form. The chemical structures of the different molecules are shown in the Table 1.

Calcium hydroxide came from Merck. Calcium oxide was obtained after decarbonation of calcium carbonate (98.5-100 %, VWR AnalaR NORMAPUR) at 1000 °C for 24 h. Stock suspensions of C-S-H were synthesized by mixing calcium oxide, aerosil silica (Evonik) and water. The proportions of calcium oxide, aerosil silica were chosen in order to obtain C-S-H composed of CaO/SiO_2 stoichiometric ratios (noted Ca/Si) equal to 0.80 and 1.58 and the liquid to solid ratio (L/S) kept at 20. These stock suspensions were stirred for a month at 23°C in order to reach equilibrium [8].

Table 1:
Chemical structures of the molecules studied

D-glucitol	D-mannitol	D-gluconate	EDTA	HEDTMP	EDTMP
					

2.2. Methods

All the experiments cited below were performed at 23 °C.
Organic molecules at equilibrium with saturated calcium hydroxide suspensions:
150 mg of calcium oxide or calcium hydroxide was added to 3 mL of aqueous solutions containing the different molecules in 10 mL Nalgene tubes. The amount of calcium hydroxide was purposely put in excess to buffer the solution.
Organic molecules at equilibrium with C-S-H in suspension:
The stock suspensions of C-S-H were split into 10 mL Nalgene tubes. The organic compounds were added separately to the 6 mL suspensions to obtain the initial targetted concentration of molecule.
The samples were kept closed to avoid carbonation and shaken at 120 rpm for a day in the case of C-S-H and calcium hydroxide (calcium oxide initially added to water) suspensions. The same was done when calcium hydroxide was initially added to water but in this case the samples where shaken during a week. Then, the samples were centrifuged at 9000 rpm for 5 min. Finally, the supernatants were filtered with a 0.20 µm syringe filter (PTFE, VWR).
The pH's of the different filtered solutions were measured with a pH meter (Consort C931, Schott Instruments electrode). The concentrations of the organic molecules at equilibrium with calcium hydroxide or C-S-H were measured by Total Organic Carbon (Shimadzu TOC analyser V_{CPN}) of the filtrate in which a small known quantity of orthophosphoric acid was added. In parallel, the total concentrations of ions (calcium and/or silicon) of the filtered solution acidified with a small known quantity of hydrochloric acid were measured by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES).

3. Results and discussions

3.1. Interaction of the organic molecules with portlandite suspensions

The pH's of the solutions, the concentrations of molecules and the total concentrations of calcium ions in equilibrium with a reservoir of portlandite were measured after a week. The total calcium concentration takes into account the amount of free calcium ions and of the calcium ions complexed with the organic molecules. The data shown on Figure 1, Figure 2, Figure 3 is the average of two replicate measurements. The error bars represent the standard deviation of the mean. As far as the total calcium concentration is concerned, it increases as a function of the concentration of molecules at equilibrium with portlandite, Figure 1-a. The increase is very slight for the two tested sugar alcohols. The increase suggests that there is a complexation between specific organic molecules and calcium ions as shown in Figure 1-a. In a similar fashion, the pH

of the solutions were also noted to increase with increased concentration of all organic molecules except for the two sugar alcohols, as shown in Figure 1-b. The decrease in pH by the two sugar alcohols might be caused by the complexation of both the calcium and hydroxide ions.
When comparing the different molecules, one can see that amines functionalized with phosphonate groups (EDTMP and HEDTMP) form the most important calcium complexes followed by molecules with ending carboxylate groups (EDTA and D-gluconate) and then by sugar alcohols (D-glucitol and D-mannitol), Figure 1-a. Tetra-phosphonate (EDTMP) is more complexing than triphosphonate (HEDTMP). The corresponding sugar acid anion of D-glucitol, D-gluconate, has a more effective ability to form complex with calcium.

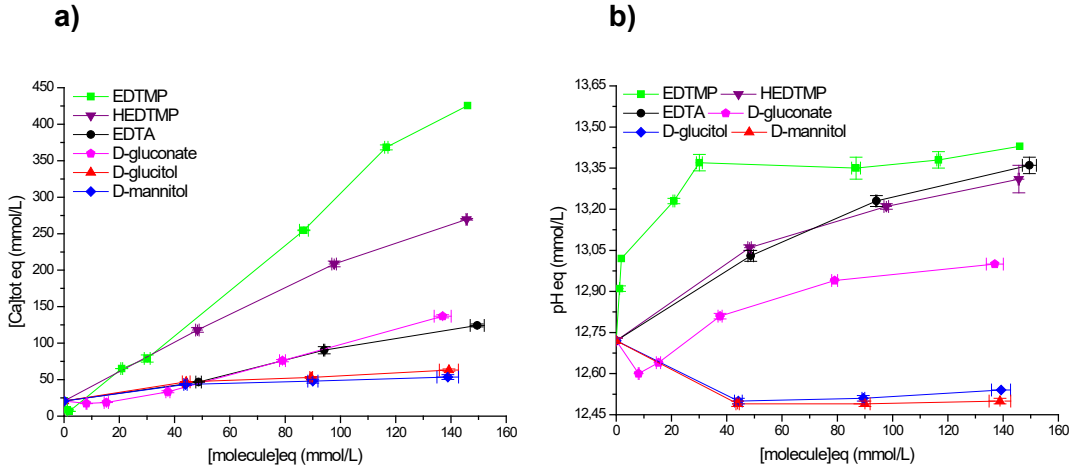


Figure 1 : Evolution of a) the total calcium concentration and b) the pH as a function of the concentrations of the different molecules at equilibrium with portlandite after a week.

The ability of the molecules to adsorb on portlandite was identified by measuring the concentration of molecules in equilibrium with a reservoir of portlandite after a week. The concentrations of the molecules at equilibrium measured after filtration of the portlandite suspension was compared to the initial concentrations. In Figure 2, it can be seen that HEDTMP (tri-phosphonate), EDTA (tetra-carboxylate), D-mannitol and D-glucitol (sugar alcohols) have a low adsorption on portlandite. D-gluconate, on the other hand, has an important adsorption on portlandite compared to its corresponding sugar alcohol, D-glucitol. EDTMP (tetra-phosphonate) has an even more intense affinity with portlandite than D-gluconate but seems to stop adsorbing for initial concentrations above 75 mmol/L.
To understand the phenomenon which occurs during this range of concentrations in presence of EDTMP, a comparison of the concentrations of molecules (Figure 3-a) and of the total calcium (Figure 3-b) at equilibrium with the reservoir of portlandite after a day and a week to equilibrate was done. Up to the initial concentration of 75 mmol/L, the adsorption of the molecules on portlandite after a day and a week to equilibrate is more or less the same. Above this concentration, the concentration of molecules after a week to equilibrate in portlandite suspensions is lower than after a day, Figure 3-a. Above 45 mmol/L of EDTMP at equilibrium with portlandite, the total calcium concentrations are similar after an experiment of a day or of a week. Hence, the important concentrations of tetra-phosphonate observed after a week for initial concentrations higher than 75 mmol/L are not explained by a strong calcium complexation in solution which would reduce the amount of EDTMP adsorbed on

portlandite. Moreover, particules or aggregates with a size lower than 0.20 µm (measured with Dynamic Light Scattering, not shown) were found in portlandite suspensions with initial EDTMP concentration upper than 75 mmol/L after filtration. Consequently, we can assume that for high initial concentrations of EDTMP (> 75 mmol/L), the molecules adsorb on clusters of portlandite smaller than the size of the filter (0.20 µm). The fact that the total calcium concentrations after a day to equilibrate is lower than after a week below a concentration at equilibrium of 45 mmol/L reveals that the system did not reach the equilibrium after a day.

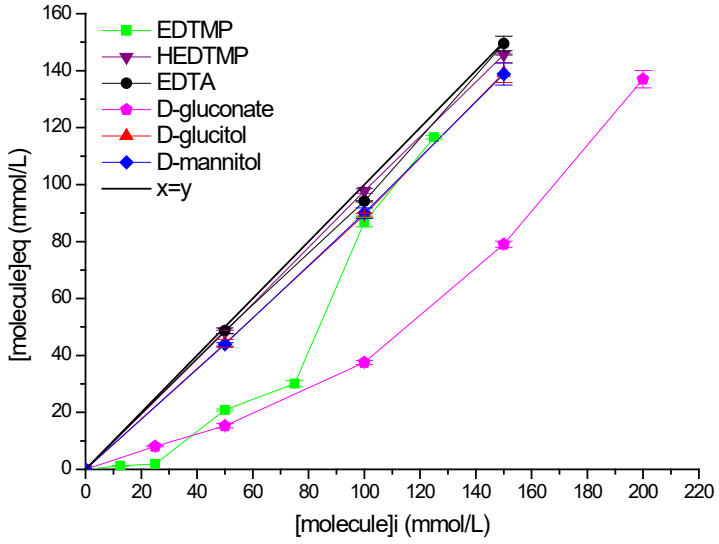


Figure 2: Concentration of molecules in equilibrium with a reservoir of portlandite measured after a week depending on the initial concentration of different additives.

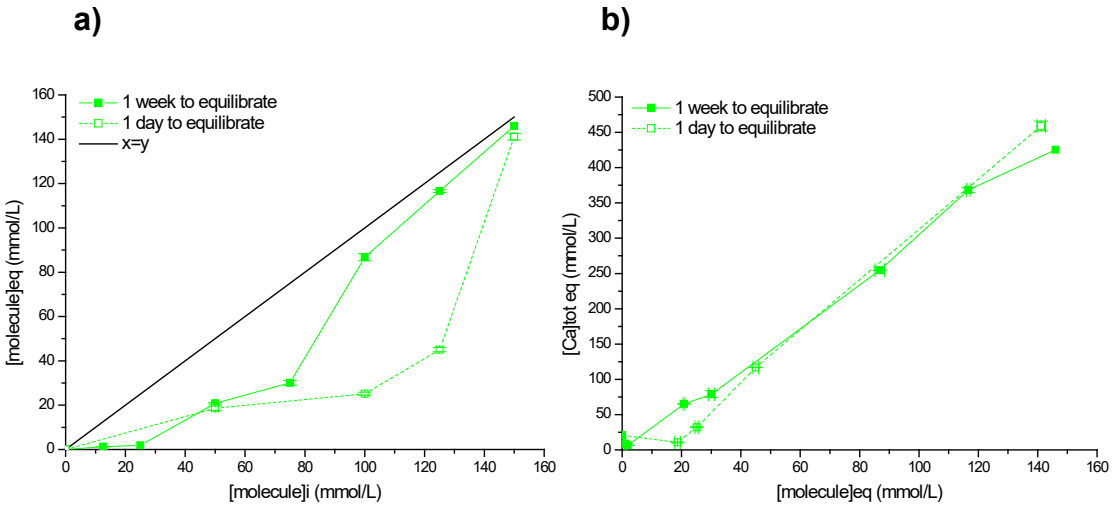


Figure 3: Comparison of a) the concentration of EDTMP and b) the total calcium concentration at equilibrium with portlandite after a day and a week to equilibrate.

3.2. Interaction between the molecules and synthetic C-S-H with low and high Ca/Si in suspensions

The adsorption and complexing power of the organic molecules in C-S-H suspensions were studied by analyzing the concentrations of molecules and of ions (calcium and silicon) in the solution at equilibrium with C-S-H after a day.
The adsorption of organic molecules on C-S-H is described as the ratio of the amount of molecules adsorbed to the amount of silicon composing C-S-H particles in suspension. This amount of silicon gives a measure of the amount of solid C-S-H in suspension. The addition of organic molecules changes the silicon concentrations in the solution at equilibrium with C-S-H and reduces the amount of solid C-S-H. From the initial amount of aerosil silica and water which are known and from the measure of the total silicon concentration at equilibrium with C-S-H, the amount of silicon composing C-S-H particles in presence of the organic molecules is determined by this simple equation (Eq(1)):

Eq(1) $[Si]_{C\text{-}S\text{-}H} = [Si]_{initial} - [Si]_{tot\ eq}$ at a day

Figure 4 and Figure 5 show the average measurements of two replicates of the adsorption on C-S-H of polyols and substituted amines respectively. The error bars represent the standard deviation of the mean. The adsorption isotherms of polyols on C-S-H with an initial Ca/Si=1.58 (Figure 4-a) and Ca/Si=0.80 (Figure 4-b) show that the sugar acid anion D-gluconate is more adsorbing on C-S-H than its corresponding sugar alcohol D-glucitol. The presence of the ending carboxylate function seems to facilitate the adsorption of polyols on C-S-H. Moreover, D-glucitol adsorbs slightly more on C-S-H with Ca/Si=1.58 than one of its stereoisomer D-mannitol (Figure 4-a). These different molecules adsorb more on C-S-H at Ca/Si=1.58 (Figure 4-a) than at Ca/Si=0.80 (Figure 4-b). It indicates that these organic compounds are sensitive to calcium counter-ions present at the surface of C-S-H when Ca/Si is above1 [9].

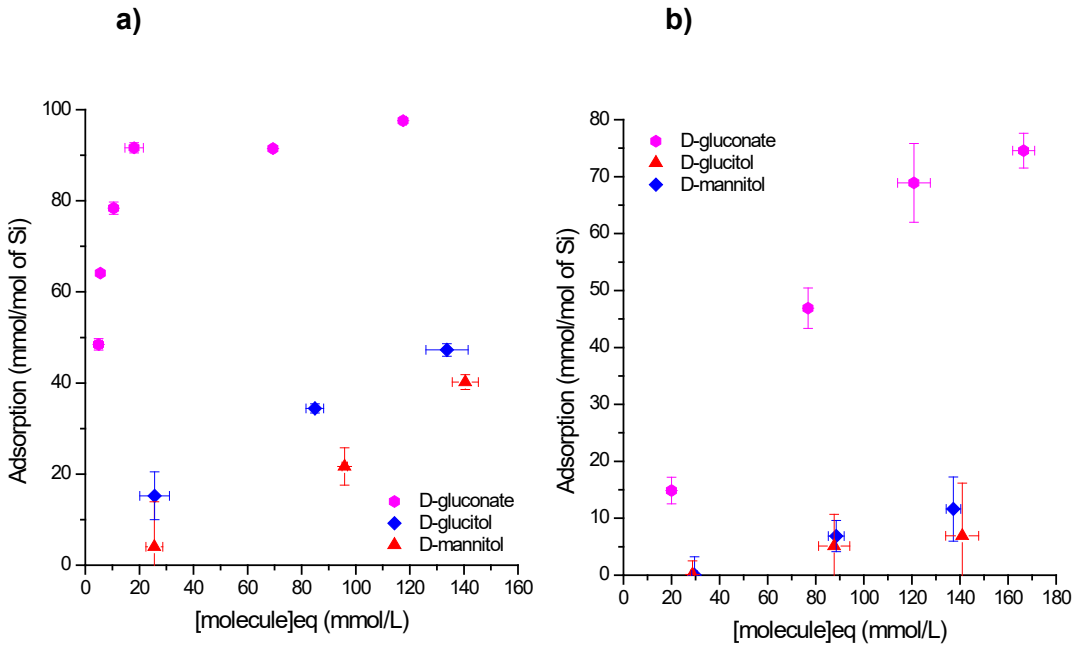


Figure 4: Adsorption isotherms of sugar alcohols and of sugar acid anion on C-S-H with initial a) Ca/Si=1.58 and b) Ca/Si=0.80, L/S=20.

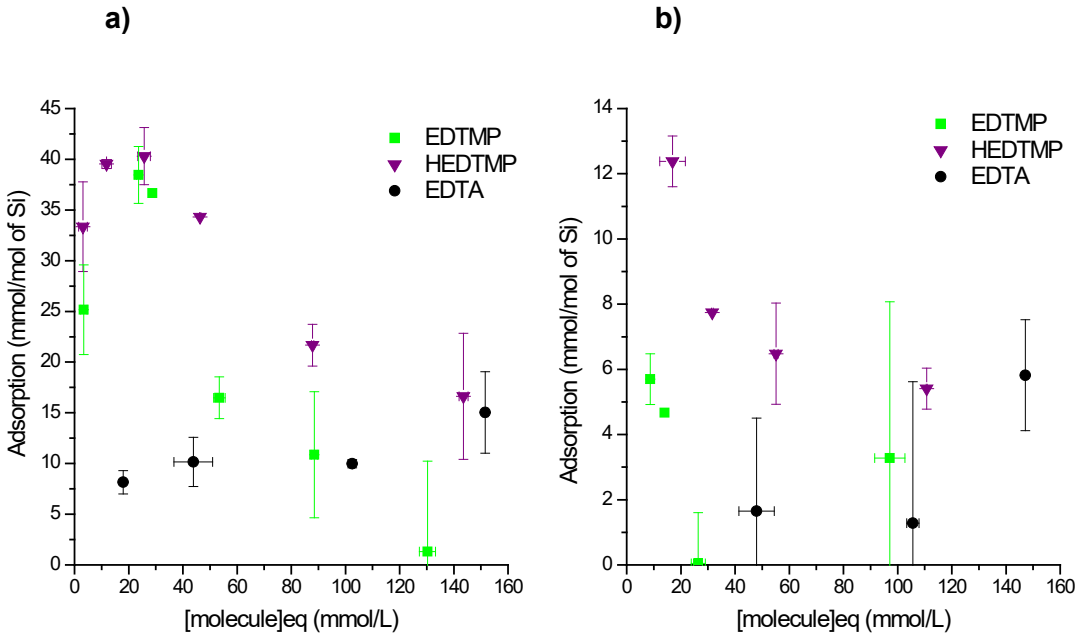


Figure 5: Adsorption isotherms of amines with functionalized carboxylate or phosphonate groups on C-S-H with initial a) Ca/Si=1.58 and b) Ca/Si=0.80, L/S=20.

Concerning amines with functionalized carboxylate or phosphonate groups, EDTA has a lower adsorption than HEDTMP on both C-S-H's, Figure 5. Amino-phosphonates do not show a Langmuir adsorption isotherm on the two C-S-H's given that the adsorption of the molecules reaches a maximum (Figure 5) and then decreases instead of reaching a plateau. Moreover, in presence of all the molecules, the total calcium concentration increases with the molecules concentration at equilibrium revealing their calcium complexation, Figure 6. As far as the total silicon concentration is concerned, it increases very slightly in the case of hexitols and EDTA but it is enhanced in presence of amino-phosphonates. For HEDTMP (tri-phosphonate), the silicon concentration passes through a maximum. D-gluconate induces a higher silicon concentration than the other polyols studied. The increase of the total silicon concentrations can be explained by a complexation of the molecules with silicate as already revealed for aliphatic polyols [10-12] or by an increase of the concentration of free silicate ions due to the complexation of the molecules with calcium and/or hydroxide ions. In fact, the formation of C-S-H results of the equilibrium solubility and its associated solubility product shown in Eq (2).

Eq (2) C-S-H $\leftrightarrow$ x Ca^{2+} + 2(x-1)OH^- + $H_2SiO_4^{2-}$

$K_s=[Ca^{2+}]^x [OH^-]^{2(x-1)} [H_2SiO_4^{2-}]$

$C_Z = [Z] / \gamma_Z$

Where K_s is the solubility product, [Z] is the activity, C_Z the concentration, γ_Z the activity coefficient of the Z free species in solution. x is the Ca/Si of C-S-H.

When the molecules complex calcium and/or hydroxide ions, the activity of free calcium and/or hydroxide ions decreases and enhances the one of free silicate ions. The formation of the different complexes changes the concentrations of free calcium, silicon, hydroxide ions at equilibrium with C-S-H particles and then leads to a rearrangement of their structure [13, 14]. As far as amino-phosphonates are concerned, high total concentrations of calcium and silicon ions are observed in the

solution at equilibrium with C-S-H at Ca/Si=1,58, Figure 6. Consequently, this remarkable aqueous complexation lowers considerably the Ca/Si of the initial C-S-H particles generating a surface which becomes less and less positive and which is even negative below the threshold Ca/Si=1 [8, 9]. The adsorption of EDTMP on C-S-H as a function of the Ca/Si of C-S-H recalculated by taking into account the total amount of calcium and silicon in solution is represented in Figure 7 for example. It can be observed that for C-S-H with high Ca/Si, the adsorption strongly increases apparently reaching a short plateau and then decreases for lower Ca/Si. The affinity of EDTMP is higher with C-S-H at Ca/Si above 1 meaning that these molecules are sensitive to calcium counter-ions present at the surface of C-S-H.

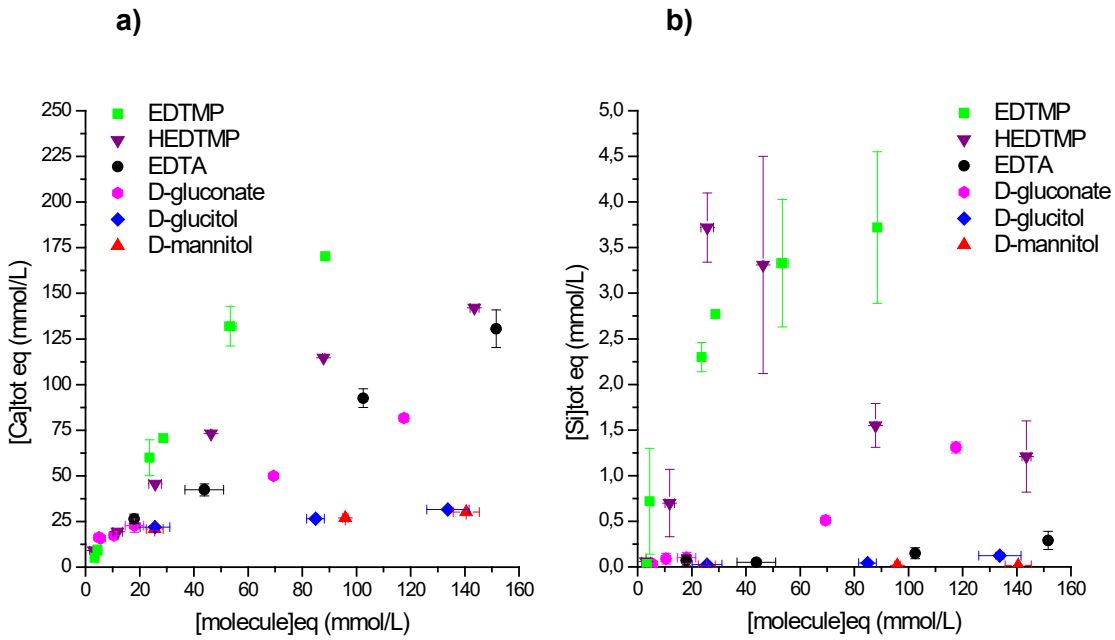


Figure 6: Evolution of the total concentrations of a) calcium b) silicon ions in presence of the different molecules at equilibrium with C-S-H (Ca/Si=1.58).

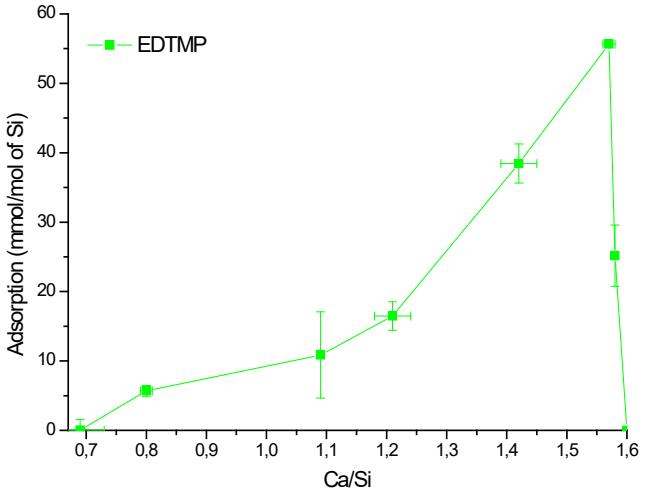


Figure 7: Evolution of the adsorption of amines with functionalized phosphonate groups depending on the Ca/Si of C-S-H.

4. Conclusions

This study attempts to compare the adsorption of different small organic molecules on C-S-H and their ion complexing power. The results showed that all the molecules studied form calcium complexes in solution and adsorb on synthetic C-S-H to different extent. They are particularly sensitive to the calcium counter-ions present at the surface of C-S-H at high Ca/Si. The adsorption of the additives on C-S-H is then supposed to occur by a complexation with calcium at its surface. Amino phosphonates have an important calcium complexation effect in solution and a high affinity with C-S-H as compared to the amino carboxylates. The replacement of an ending alcohol group by a carboxylate function enhances the calcium complexation and the adsorption on C-S-H of hexitols.

References

[1] Collepardi, M.M.: *Water Reducers/Retarders*, Concrete Admixtures Handbook, ED N, William Andrew (1996), S. 286–409

[2] Thomas, N.L. and Birchall, J.D.: *The retarding action of sugars on cement hydration*, CCR, 13 (1983), S. 830-842

[3] Lothenbach, B., Winnefeld, F. and Figi, R., *The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement,* 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada, 2007

[4] Young, J.F.: *A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures*, CCR, 2 (1972) 4, S. 415–433

[5] Zhang, L., Catalan, L.J.J., Balec, R.J., Larsen, A.C., Esmaeili, H.H. and Kinrade, S.D.: *Effect of saccharide set retarders on the Hydration of Ordinary Portland Cement and Pure Tricalcium Silicate*, JACS, 93 (2010) 1, S. 279–287

[6] Milestone, N.B.: *Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfates, glucose, and sodium gluconate*, JACS, 62 (1979) 8, S. 321-326

[7] Wilding, C.R., Walter, A. and Double, D.D.: *A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry*, CCR, 14 (1984), S. 185-194

[8] Haas, J. and Nonat, A.: *From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling*, CCR, 68 (2015), S. 124–138

[9] Labbez, C., Nonat, A., Pochard, I. and Jönsson, B.: *Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate*, Journal of Colloid and Interface Science, 309 (2007), S. 303–307

[10] Kinrade, S.D., Nin, J.W.D., Schach, A.S., Sloan, T.A., Wilson, K.L. and Knight, C.T.G.: *Stable five- and six-coordinated silicate anions in aqueous solution*, Science, 285 (1999), S. 1542-1545

[11] Kinrade, S.D., Hamilton, R.J., Schach, A.S. and Knight, C.T.G.: *Aqueous hypervalent silicon complexes with aliphatic sugar acids* JCS, DT, 7 (2001), S. 961–963

[12] Kubicki, J.D. and Heaney, P.J.: *Molecular orbital modeling of aqueous organosilicon complexes, implications for silica biomineralization*, GCA, 67 (2003) 21, S. 4113–4121

[13] Nonat, A.: *The structure and stoichiometry of C-S-H*, CCR, 34 (2004) 9, S. 1521–1528

[14] Klur, I., Pollet, B., Virlet, J. and Nonat, A.: *C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Springer (1998), S. 119-141

Author:

Camille Nalet camille.nalet@u-bourgogne.fr
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne-Franche Comté
21 078 Dijon Cedex, France

V. Kanchanason and J. Plank

C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement

1. Introduction

Carbon dioxide which is responsible for the greenhouse effect is emitted from the calcination and grinding processes in cement manufacture. A potential way to reduce the environmental impact from cement is the replacement of clinker by using Supplementary Cementitious Materials (SCMs) such as fly ash, blast furnace slag, limestone etc. in blended cements (CEM II/III). However, a more widespread use of blended cements is limited especially by their low early strength.

Generally, cement hydration can be accelerated by using synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H) crystals as seeding material. The accelerating effect is influenced by the size of the C-S-H particles and is lost when particle agglomeration occurs. To prevent this deleterious effect, the size of the C-S-H particles has to be controlled and stabilized by addition of polymeric dispersants such as anionic polycarboxylate (PCE) superplasticizers.

In this study, the influence of PCE superplasticizers possessing different grafting density (molar ratio of methacrylic acid (MAA) to methoxy polyethylene glycol (MPEG) methacrylate ester) and anionic character on the particle size of C-S-H – PCE nanocomposites and their strength enhancing effect was investigated. Apparently, the C-S-H – PCE nanocomposites reduce the activation energy (ΔG) necessary to initiate C-S-H nucleation to zero and thus allow much faster hydration of the silicate phases C_3S and C_2S, as was evidenced by isothermal heat flow calorimetry and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The chemicals used for C-S-H synthesis were $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (PanReac AppliChem, Darmstadt, Germany) and $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (VWR Prolabo Chemicals, Leuven, Belgium). The PCE superplasticizers were synthesized in our laboratories and contained side chains made of 45 ethylene oxide (EO) units and the molar ratio of methacrylic acid (MAA) to ω-methoxy polyethylene glycol methacrylate ester (MPEG-MAA) were varied between 2:1, 6:1 and 8:1. The properties of the MPEG PCE samples are shown in **Table 1**. Furthermore, Ordinary Portland Cement (OPC) type CEM I 42.5 R obtained from Schwenk Zement KG (Germany) was used for testing the strength development. The main phase composition (wt. %) of the OPC consisted of 55.1 % C_3S, 15.9 % C_2S, 6.5 % C_3A and 10.2 % C_4AF.

Table 1:
Molecular properties and specific anionic charge density of the MPEG PCE samples

PCE polymer sample	Molar mass, M_w (g/mol)	Molar mass, M_n (g/mol)	Polydispersity index (PDI)	Specific anionic charge density (µeq/g)
45PC2	43,410	23,020	1.9	1,320
45PC6	26,060	14,900	1.7	3,641
45PC8	28,860	15,130	1.9	4,098

2.2. Experimental Procedures

Synthesis of C-S-H – PCE nanocomposites

The C-S-H – PCE nanocomposites were prepared by precipitating C-S-H from Na_2SiO_3 and $Ca(NO_3)_2$ in the presence of PCE. Firstly, 0.7 g of PCE powder were dissolved in 7.4 mL of water and the pH of the solution was controlled at 7 ± 0.5 by using 30 wt. % NaOH. After that, solutions of 1.7 g of $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (0.008 mol) in 4.8 mL of water and 2.8 g of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.012 mol) in 1.8 mL of water were prepared and then added simultaneously to the PCE solution while stirring under N_2 atmosphere to prevent carbonation of the $Ca(OH)_2$. After 24 hours of stirring, the pH of the suspension had dropped from ~ 11.6 to 11.3 and the resulting precipitates were centrifuged, washed with deionized (DI) water, transformed into a powder by freeze drying and then characterized by XRD and FT-IR analysis. Furthermore, the liquid suspensions of the nanocomposites as obtained in the synthesis were directly used in other measurements such as particle size analysis, heat flow calorimetry and mortar tests.

Characterization techniques

Particle size of the C-S-H – PCE nanocomposites (c = 0.1 g/L) were determined by dynamic light scattering (DLS) using a Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments, Workestershire, UK). Powder x-ray diffraction (XRD) patterns (2θ = 0.6 ° - 60 °) were obtained from a BRUKER AXS D8 diffractometer (Karlsruhe, Germany) operating at 30 kV and 30 mA with Cu Kα radiation. Furthermore, the C-S-H – PCE composites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using the BRUKER Vertex 70 spectrometer (Bruker, Ettlingen, Germany) with ATR cell in the range of 400 - 4000 cm^{-1}. The amount of PCE adsorbed on C-S-H was investigated by total organic carbon (TOC) content on a High TOC II instrument (Elementar, Hanau, Germany).

Mortar test

The C-S-H – PCE precipitates were measured for their efficiency as strength enhancer in a standard mortar prepared from CEM I 42.5 R (w/c = 0.5) at a cement-to-sand ratio of 1 : 3 according to DIN EN 196-1. The dosage of the C-S-H – PCE suspension was 0.35 % (as solid) by weight of cement (bwoc). The compressive and flexural strengths were measured after curing for 12 and 16 hours (Toni Technik, Berlin, Germany).

Cement hydration

Hydration kinetics was investigated by isothermal heat flow calorimeter (TAM AIR, Thermometric, Järfälla, Sweden) at 20°C. A cement paste was prepared from 4 g of cement and 2 g of DI water (w/c = 0.5). Dosage of the C-S-H – PCE suspensions was

0.35 % (as solid) bwoc. To study the structure of the hydration products, hydration of the cement paste was stopped after 16 hours by addition of acetone, the residue was dried overnight in an oven at 50 ° C and ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 instrument. There, powder samples of the composite were filled into a 7 mm Zirconia rotor and spun at 5 KHz. Tetrakis(trimetylsilyl)silane was used as external standard.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the C-S-H – PCE nanocomposites

The XRD patterns of the synthesized products are exhibited in **Fig. 1**. Pure C-S-H and the C-S-H – PCE nanocomposites show the diffraction pattern of semi-crystalline C-S-H (I) which constitutes an imperfect version of 1.4 nm tobermorite. The main hk0 reflections (100, 110, 200, 020) appear at 16.7, 29.0, 31.9 and 49.7 ° 2θ, respectively. Only in pure C-S-H, the 002 reflection can be observed at 7.0 ° 2θ which signifies a d spacing between the silicate layers of 1.2 nm.

Fig. 2 shows the FT-IR spectra of pure C-S-H, of PCE polymer 45PC6 and of the C-S-H – PCE nanocomposites obtained in the co-precipitation process when PCE samples 45PC2, 45PC6 and 45PC8 were present. In pure C-S-H, a broad, weak band of the stretching modes of hydroxyl groups from the crystal water can be observed between 3700 and 3200 cm^{-1}. In pure PCE polymer 45PC6, the absorbances of the alkyl C–H stretches of PCE polymer are found at 2875 cm^{-1}. Moreover, the peaks of the asymmetric and symmetric vibrations of the COO^- group present in the main chain of PCE are detected at ~ 1565 and ~ 1460 cm^{-1}, respectively. The characteristic bands at ~ 1100 cm^{-1} correspond to the C–O valence vibration of the ether bond present in the side chain of PCE. For the C-S-H – PCE composites, the stretching and vibrational bands of the silicate chains appear at 963 cm^{-1} (ν Si–O), 664 cm^{-1} (δ Si–O–Si) and 448 cm^{-1} (δ Si–O), respectively. Furthermore, display of the characteristic bands of the PCE copolymers in the spectra of the C-S-H – PCE nanocomposites confirms the presence of PCE in the synthesized C-S-H precipitates.

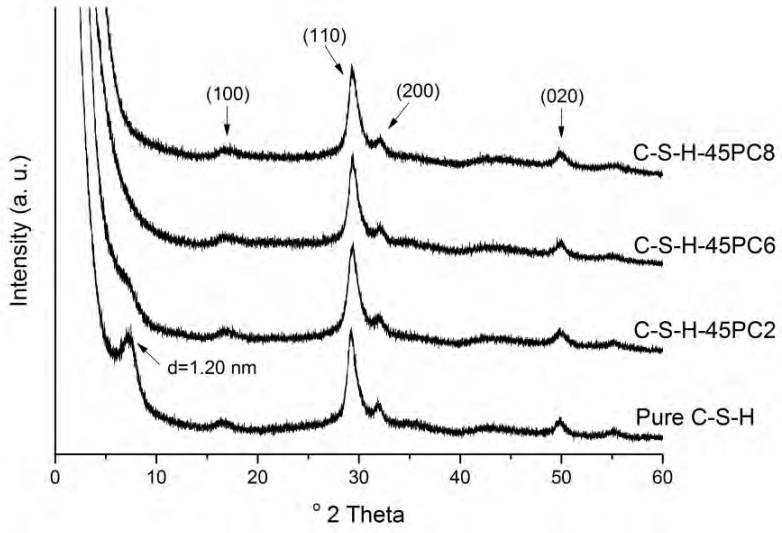


Figure 1: XRD patterns of synthesized pure C-S-H and of the C-S-H – PCE nanocomposites precipitated in the presence of PCE polymers 45PC2, 45PC6 and 45PC8

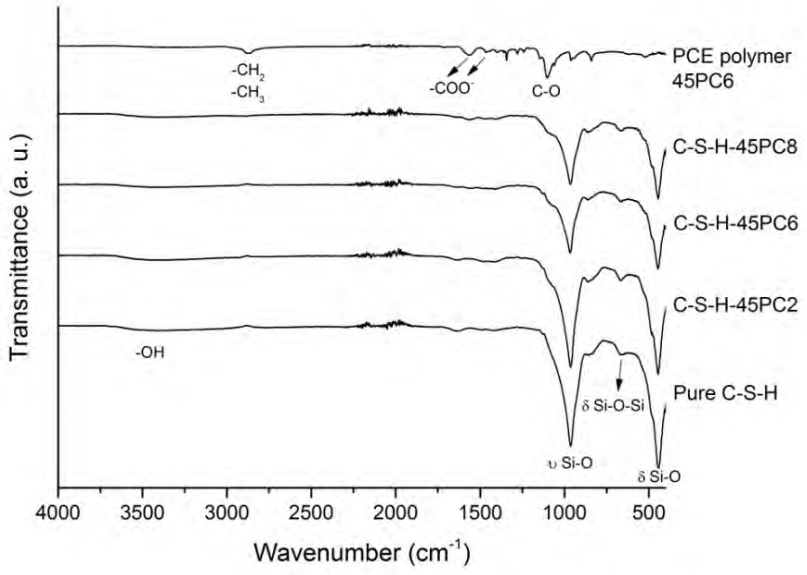


Figure 2: FT-IR spectra of synthesized pure C-S-H, of pure PCE copolymer 45PC6 and of the synthesized C-S-H – PCE nanocomposites

3.2 Effect of molar ratio in PCE on particle size of C-S-H – PCE

The particle size distribution in pure C-S-H and in the synthesized C-S-H composites is presented in **Fig. 3**. The particle size of C-S-H decreases with increased ratio of MAA to MPEG-MAA of the PCE polymer. The MPEG PCE possessing a low ratio of MAA to MPEG-MAA of 2 : 1 produces C-S-H particles with a monomodal particle size distribution and an average particle size at ~ 400 nm which is nearly the same as the particle size of pure C-S-H (~ 530 nm). In contrast, the other composites show bimodal particle size distributions. For the PCEs made of MAA : MPEG-MAA at molar ratios of 6 : 1 and 8 : 1, a small particle fraction shows at ~ 100 nm, while the large size fraction is observed at ~ 400 nm. The latter is similar to the size of the C-S-H composites obtained in the presence of 45PC2. This indicates that from PCEs possessing the optimum molar ratio of MAA : MPEG-MAA of > 6 : 1, a larger portion of small size C-S-H particles is obtained which is advantageous for the seeding effect in cement.

3.3 Sorption of PCE on C-S-H

Normally, in the highly alkaline pore solution loaded with calcium ions, the external surface of C-S-H particles exhibits a positive surface charge, thus allowing adsorption and stabilization by highly anionic PCE molecules. The amount of PCE sorbed on C-S-H was investigated by TOC (**Fig. 4**). The mass amount of the PCEs sorbed on C-S-H increases with increased anionic character of the PCE resulting from an increase of the MAA content in the PCE. For PCE polymer 45PC2 exhibiting the lowest anionic charge, ~ 180 mg sorb per g of C-S-H while from the PCEs of higher anionic charge density, ~ 200 mg/g C-S-H are consumed. However, when the molar amount of sorbed PCEs on C-S-H is considered, then a district difference in PCE sorption between low and high anionic charge densities of PCE is observed. This result suggests that PCEs of higher anionic charge density sorb in slightly higher amount on C-S-H and presumably lead to a smaller size of the C-S-H composites.

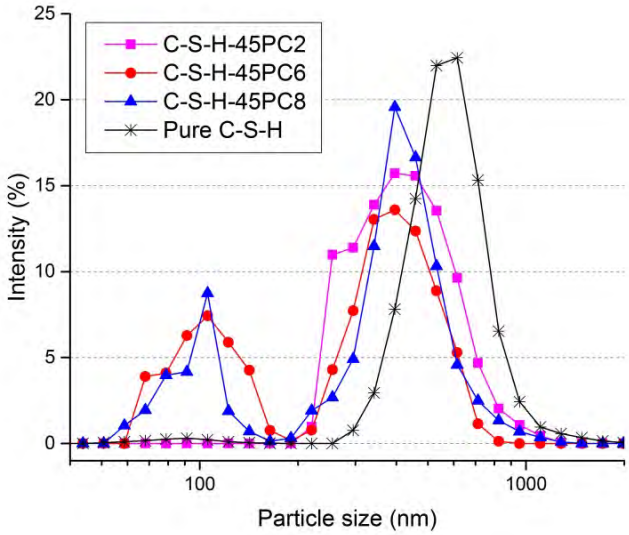


Figure 3: Particle size distribution of pure C-S-H and of the C-S-H – PCE nanocomposites obtained in the synthesis

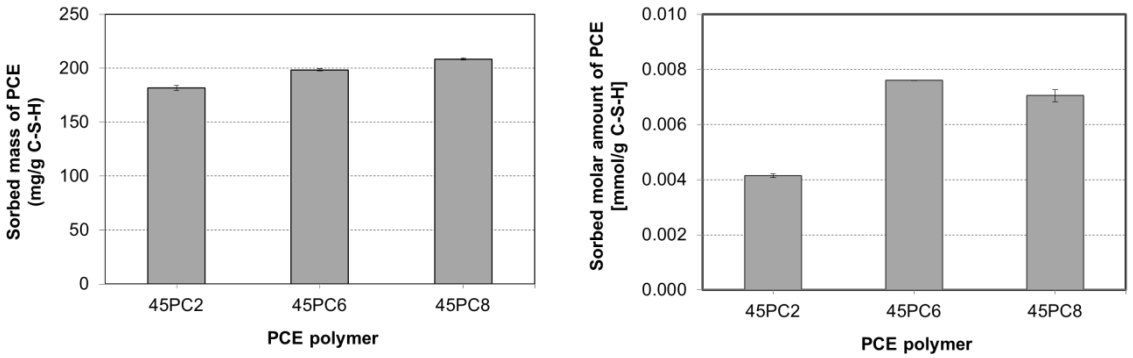


Figure 4: Mass amounts (left) and molar amount (right) of the PCE polymers sorbed by C-S-H

3.4 Effect on early strength of mortar

Mortars admixed with 0.35 wt % of the C-S-H – PCE nanocomposites were prepared and their compressive and flexural strengths were measured after 12 and 16 hours of curing. The results (**Fig. 5**) indicate that the improvement in early strength clearly depends on the particle size of the C-S-H – PCE nanocomposites which again is controlled by the amount of PCE sorbed on C-S-H. As a result, the compressive strengths of the mortar admixed with nanocomposite C-S-H – 45PC8 containing the smallest particle size (~ 100 nm) reach 2.4 and 6.0 N/mm^2 after 12 and 16 hours, respectively. These values signify an enhancement of ~ 60 % over the neat CEM I 42.5 R. Similar values were found for the C-S-H – 45PC8 nanocomposite (2.2 and 5.9 N/mm^2 for 12 and 16 hours, respectively). However, the compressive strengths of the mortars prepared from nanocomposite C-S-H – 45PC2 holding only a large size fraction (~ 400 nm) is comparable with that of the neat Portland cement. A similar trend was found for the flexural strengths of the mortars after 16 hours of curing. In case of the nanocomposites C-S-H – 45PC6 and C-S-H – 45PC8, the flexural strengths show at 1.6 and 1.7 N/mm^2, respectively whereas that of C-S-H – 45PC2 exhibited a value of

1.2 N/mm^2 only. The final strengths of the mortars (28 days) admixed with C-S-H – 45PC6 and C-S-H – 45PC8 were still the same as for the neat OPC sample (~ 58 and ~ 8 N/mm^2 for compressive and flexural strengths, respectively).

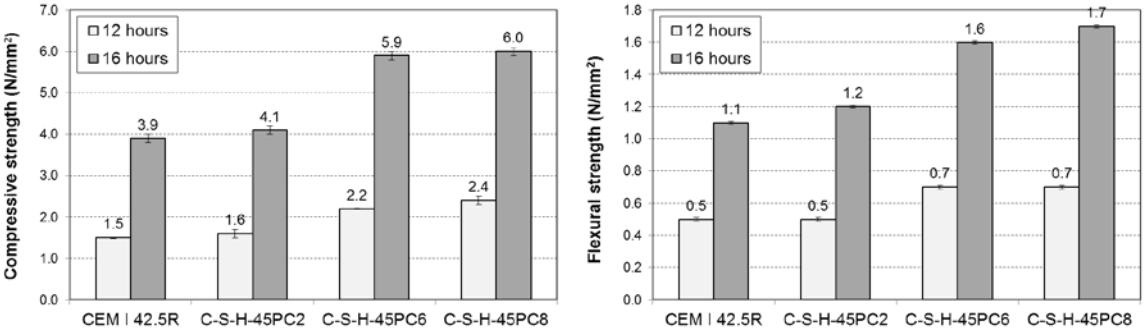


Figure 5: Compressive and flexural strengths of mortars cured for 12 and 16 hrs and admixed with 0.35 % bwoc of the synthesized C-S-H – PCE nanocomposites

3.5 Effect on cement hydration

The effect of the synthesized C-S-H – PCE nanocomposites on cement hydration was studied via isothermal heat flow calorimetry (**Fig. 6**). Addition of the C-S-H – PCE nanocomposites increases the heat flow during the acceleration period which is dominated by the nucleation and growth of the C-S-H phases, indicating enhanced hydration of the clinker phases C_3S and C_2S. Furthermore, the peak generally assigned to the conversion of AF_t to AF_m occurs at earlier hydration times. These effects are most pronounced for those composites (C-S-H – 45PC6 and C-S-H – 45PC8) which contain small particle size fractions and enhance mortar strength considerably.

The degree of condensation of C-S-H formed in cement after 16 hours of hydration was studied via ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. As examples, the ^{29}Si MAS NMR spectra from the pure cement paste and from OPC admixed with C-S-H – 45PC6 nanocomposite are shown in **Fig. 7**. In the pure paste of CEM I 42.5 R, the signal at - 71 ppm corresponds to Q^0 of non-hydrated C_3S and C_2S while at - 79 ppm a Q^1 signal signifying an end chain silicate appears. In principle, these two signals are also observed in the OPC hydrated with nanocomposite C-S-H – 45PC6. However, there the Q^1 signal is stronger than in the neat OPC; and two small signals located at about - 82 and - 84 ppm corresponding to Q^2 groups (bridging silicate unit) are detectable now. They signify that when the nanocomposite C-S-H – 45PC6 containing the small size particle fraction is admixed, then the polymerization of the mono silicates to polysilicates present in C-S-H is greatly accelerated which leads to a significantly higher early strength of the mortar.

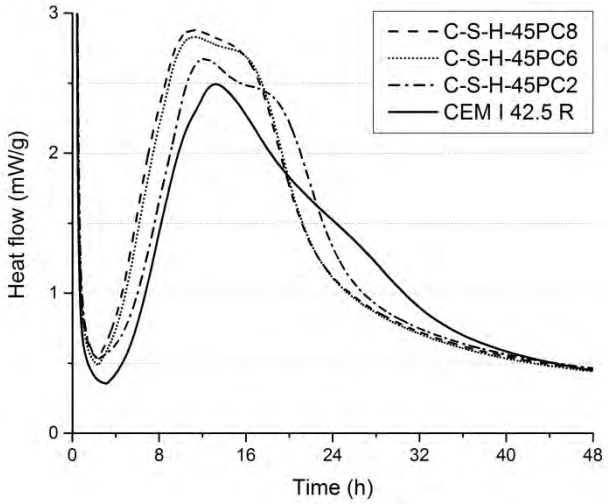


Figure 6: Heat evolution during hydration of neat CEM I 42.5 R (w/c = 0.5) and the pure cement admixed with 0.35% bwoc of C-S-H – PCE nanocomposites

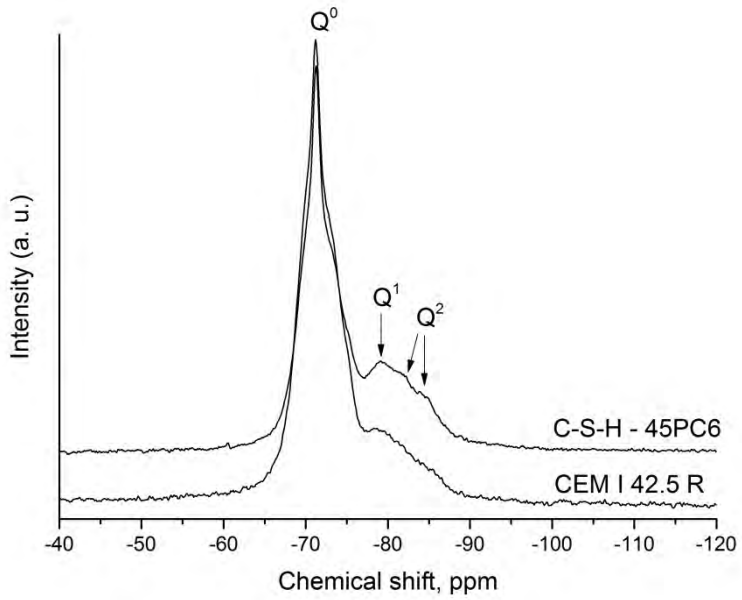


Figure 7: ^{29}Si MAS NMR spectra of neat CEM I 42.5 R (w/c = 0.5) and of the pure cement admixed with 0.35% bwoc of nanocomposite C-S-H – 45PC6

4. Conclusions

C-S-H – PCE nanocomposites were prepared by co-precipitation from Na_2SiO_3 and $Ca(NO_3)_2$ in the presence of anionic MPEG PCE copolymers. Using different PCE molecules with varied grafting density (molar ratio of MAA to MPEG-MAA), it is possible to control the average particle size of the C-S-H – PCE composites. Therefore, a PCE polymer with high molar ratio of MAA : MPEG-MAA (> 6 : 1) produces particularly small particle sizes of C-S-H – PCE nanocomposites and shows the strongest seeding effect on the hydration of C_3S and C_2S. Accordingly, this nanocomposite achieves a higher degree of polymerization of the mono silicates to C-S-H and achieves the largest gain

in early strengths of the mortar.

References

[1] Cong X., Kirkpatrick R. *^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate,* Advanced Cement Based Materials, (1996)3, 114 – 156.

[2] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd ed., Section: *Hydration of the calcium silicate phases*, Academic Press, London, U.K., (1997), pp. 123 - 166.

[3] Matsuyama H., Young J. F. *Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part I. Anionic and nonionic polymers*. Journal of Materials Research, (1999a) 14, 8 3379 - 3387.

[4] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN 196-1: *Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*, 2005.

[5] Garcia-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Blanco-Varela M. T., Palomo A. *FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2008) 45, 1 63 - 72.

[6] Thomas J.J., Jennings H. M., Chen J. J. *Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement*. The Journal of Physical Chemistry C, (2009) 113, 4327 - 4334.

[7] Alizadeh R., Raki L., Makar J. M., Beaudoin J. J., Moudrakovski I. *Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate*. Journal of Materials Chemistry, (2009) 19, 7937 – 7946.

[8] Nicoleau L., Albrecht G., Lorenz K., Jetzlsperger E., Friedrich D., Wohlhaupter T., Dorfner R., Leitner H., Vierle M., Schmitt D., Braeu M., Hesse C., Pancera S.M., Zuern S., Kutschera M. *Plasticizer-Containing Hardening Accelerator Composition*. Patent US 20110269875 A1, 2011.

Authors:

M. Sc. Vipasri Kanchanason
Prof. Dr. Johann Plank

Technische Universität München
Lehrstuhl für Bauchemie
Lichtenbergstraße 4 85747 Garching

Corresponding author: Email sekretariat@bauchemie.ch.tum.de;
Tel +49 89 289 13151, Fax +49 89 289 13152

Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.

Beitrag zur Festigkeitsentwicklung von Gipsstein und zum Festigkeitsabfall bei Durchfeuchtung

1. Einleitung

Über die Entstehung der Festigkeit von Gipsstein und den Festigkeitsabfall von gipsbasierten Bindemitteln bei Durchfeuchtung existieren in der Literatur verschiedene Theorien. Keine dieser Theorien liefert jedoch eine ausreichende Erklärung für alle beobachteten Phänomene. Jede Theorie zur Festigkeitsbildung von Gipsstein hängt mit einer Theorie zum Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung zusammen.
Wird die Festigkeitsbildung über ein Verfilzen von Gipskristallen beschreiben, wird ein Festigkeitsverlust über ein Auflösen von Kristallen erklärt. Fraglich bleibt aus Sicht der Autoren, wie die Festigkeitsbildung abläuft, wenn das Gefüge aus kurzen, wenig verzweigten Kristallen besteht.

Eine weitere Möglichkeit die Festigkeitsbildung beschreibt ein Verwachsen einzelner Gipskristalle und die Bildung eines festen Netzwerks. Die Verwachsungsstellen stellen demnach Defekte im Kristall dar und werden bei Durchfeuchtung zuerst gelöst, wodurch die Festigkeit rapide abfällt. Solche Verwachsungen konnten allerdings nur selten beobachtet werden.

Ein verkleben von Gipskristallen über van-der-Waals-Wechselwirkungen ist Kern einer dritten Theorie. Der Festigkeitsabfall beruht demnach darauf, dass die Wasserschicht mit steigender Feuchte dicker wird und damit die Bindung geschwächt wird. Hier bleibt die Frage offen, wie im Falle von Schmuckabformmassen eine Festigkeit der Gipsform bei 700°C und höher erhalten bleibt, wenn kein Wasser mehr im Gefüge vorkommt.
Um einen Beitrag zu dieser Diskussion leisten zu können wurden Gipssteinproben aus verschiedenen Halbhydraten hergestellt. Aus den unterschiedlichen Halbhydraten entstehen Gipskristalle verschiedener Morphologien, welche den Gipsstein bilden. Diese Proben wurden im Anschluss bei verschiedenen Luftfeuchten und in Wasser sowie in Gipslösung gelagert und anschließend die Biegezug- und Druckfestigkeit gemessen. Zusätzlich wurden einige Proben einer Nass-Trocken-Wechsellagerung unterzogen.
Aus diesen Messungen und anderen Messungen wurde eine eigene Theorie zur Festigkeitsbildung hergeleitet. Demnach trägt neben dem Verfilzen von Kristallen die Reibung zwischen den Kristallen wesentlich zu Festigkeitsbildung bei. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen haben einen kleinen Beitrag, Verwachsungen von Kristallen höchstens einen marginalen. Der Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung kann über einen Wechsel des Reibmechanismusses von einer Fest-Fest-Reibung zu einer Fest-Flüssig-Reibung erklärt werden. Hierbei sinkt der Reibwiderstandswert im Allgemeinen um etwa einen Faktor 10. Im realen System wird immer eine Mischreibung erhalten bleiben und außerdem können Verzweigungen an Kristallen ein Abgleiten erschweren. Dies sorgt für unterschiedliche Festigkeitsabfälle bei Durchfeuchtung für verschiedene Gipskristallmorphologien im Gipsstein.
Durch die Lagerung von Proben in gesättigter Gipslösung und dem Vergleich mit Wassergelagerten konnte ein Auflösen von Kristallen als Mechanismus für den Festigkeitsabfall ausgeschlossen werden. Die Festigkeit der in Gipslösung gelagerten Proben ist vergleichbar mit der von wassergelagerten Proben.

2. Experimentelles und Ergebnisse

Um die Frage zu klären wie die Festigkeit von Gipsstein entsteht sollte in einem ersten Schritt die Festigkeit von natürlichen Dihydratkristallen gemessen werden. Hierzu wurden Gipskristalle (Abb. 1) entlang der C-Achse mit Hilfe einer Kristallsäge in Probekörper zerschnitten. Hierbei wurde darauf geachtet, dass keine optisch erkennbaren Luftblasen oder Störstellen in dem Kristall erkennbar waren. Bei der Messung der Festigkeit hat sich gezeigt, dass Gipskristalle bei Lasteintrag orthogonal zu den Spaltebenen verformt werden können (Abb. 1 a). Diese Verformung ist reversible, allerdings kann es zu einer Versetzung durch ein Gleiten auf den Spaltebenen kommen. Wird die Last entlang der C-Achse aufgebracht wird der Kristall entlang der Spaltebenen gespalten und die einzelnen Schichten knicken ab (Abb. 1 b). Bei Lasteintrag auf die verbliebene Achse bricht der Kristall durch (Abb. 1 c). Eine Torsion entlang der C-Achse ist ebenfalls möglich, wobei nur eine kleine Drehung möglich ist.

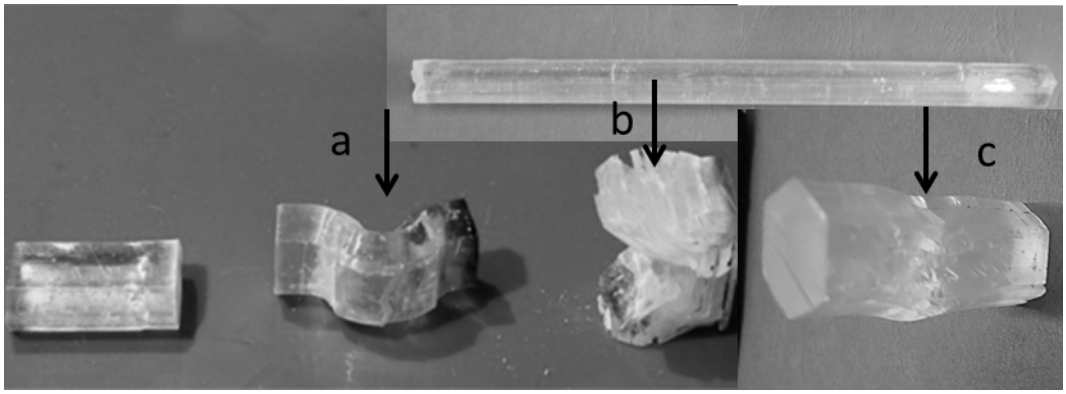


Abb. 1: Gipskristall, Ausgangsmaterial, gesägt und belastet

Es konnte nach der Rückverformung ein Gleiten auf den Spaltebenen beobachtet werden (vergl. Abb. 2)

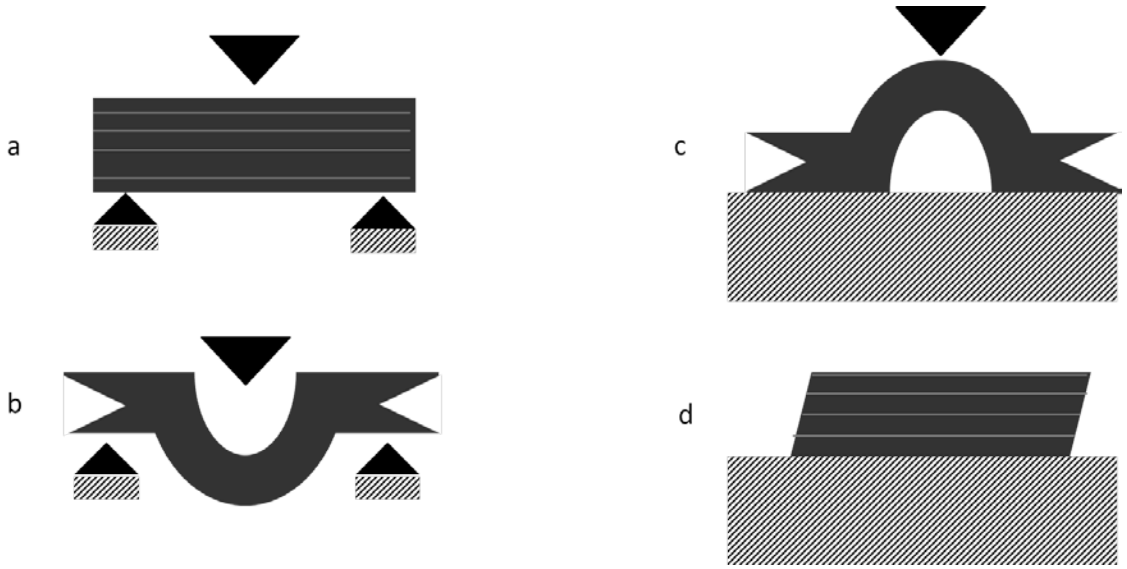


Abb. 2: Skizze des Verlaufs des Biegezugexperiments an einem Gipskristall orthogonal zu den Spaltebenen.

Es kann vermutet werden, dass das Gleiten auf den einzelnen Schichten des Kristallwassers verläuft (Abb. 3).

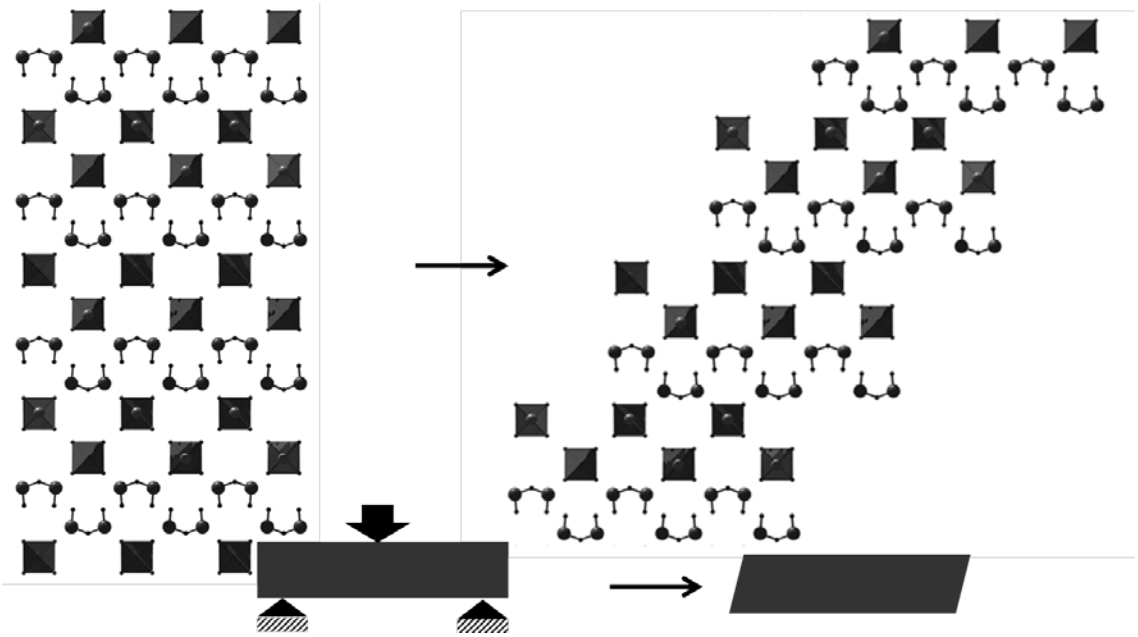


Abb. 3: Schematischer Verlauf des Gleitens entlang der Spaltebenen

Zum Vergleich wurde Fasergips geprüft, wobei der Lasteintrag orthogonal zur Faserrichtung erfolgte. Es zeigte sich, dass der Fasergips durchbricht. Der Grund hierfür konnte mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie festgestellt werden. Die einzelnen Fasern liegen entlang der C-Achse gedreht vor, sodass sich einzelne Domänen ergeben in denen die Spaltebenen orthogonal zum Lasteintrag vorliegen, andere entsprechend gedreht. Dadurch können einzelne Fasern brechen, was zum Brechen des Fasergipses führt (Abb.4). Einzelne Fasern können aber ebenfalls verbogen werden (Abb. 5).

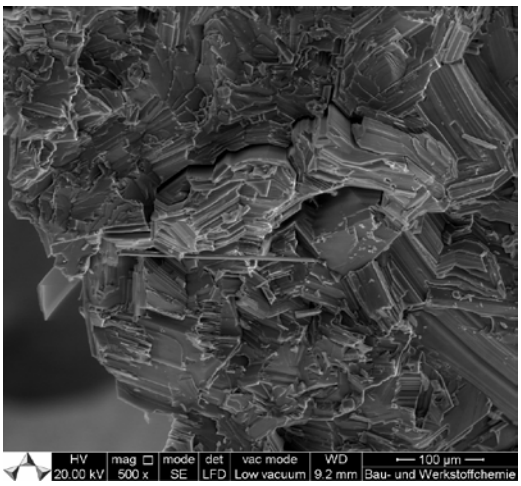


Abb. 4: Fasergips gebrochen

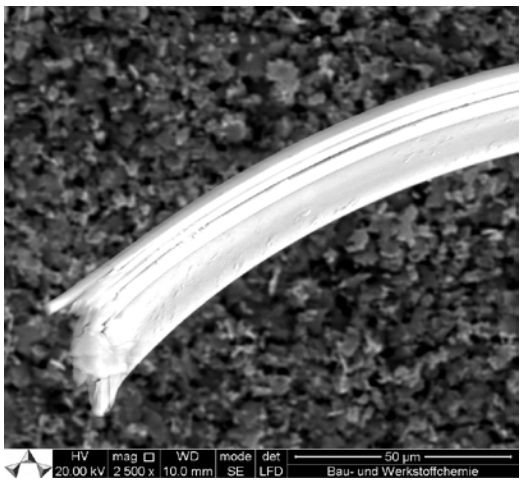


Abb. 5: Fasergipsfaser gebogen

Im Folgenden wurden Gipssteinprobekörper durch Hydratation verschiedener Halbhydrate hergestellt. In diesen Probekörpern liegen die einzelnen Kristalle komplett ungeordnet vor und die Kristallmorphologie der einzelnen Kristalle ist abhängig vom einge-

setzten Halbhydrat. Die Probekörper wurden unterschiedlich gelagert. Zum einen bei verschiedenen Luftfeuchten im Trockenschrank bei 35 °C (0%Luftfeuchte), im Klimaraum (50% Luftfeuchte), über gesättigter Kochsalzlösung (75% Luftfeuchte), über gesättigter Kaliumnitratlösung (98% Luftfeuchte), in Wasser und in Gipslösung. Außerdem wurden Probekörper über mehrere Zyklen bis zur Gewichtskonstanz in Wasser und im Trockenschrank gelagert. Das Wasser wurde hierbei nicht ausgetauscht. Die Biegezug- und Druckfestigkeit der Proben wurde in Anlehnung an die Norm bestimmt. Es wurden zwei Modelgipse ausgewählt die sich in der Morphologie der Kristalle deutlich unterscheiden (Abb. 6). Bei der Wechsellagerung zwischen Nass und Trocken konnten nach 10 Zyklen ähnliche Werte gemessen werden, wie bei Proben, bei denen auf die Wechsellagerung verzichtet wurde. In diesem Falle wurden jeweils trockene Proben gemessen, da bei den höheren Werten eine Abweichung deutlicher auffallen sollte.

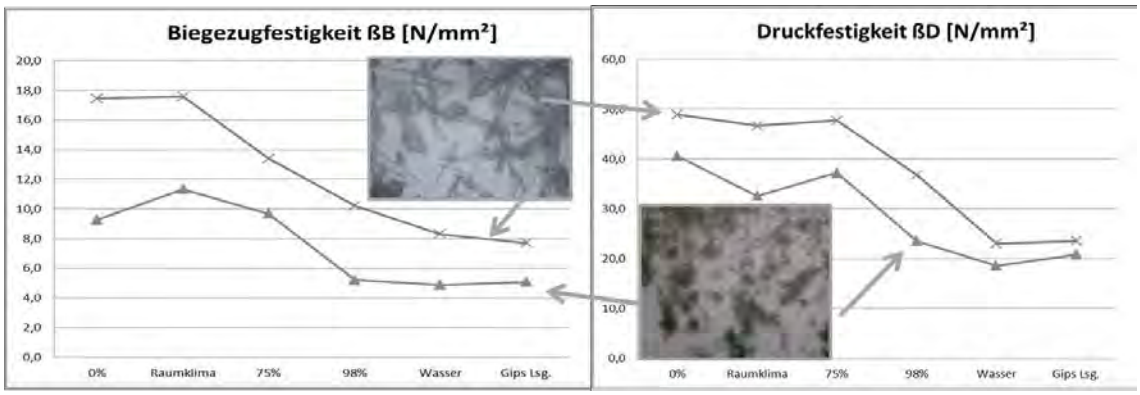


Abb. 6: Biegezug- Druckfestigkeit bei verschiedenen Lagerungen

Es zeigt sich, dass die Festigkeitsentwicklung nicht nur über ein Verfilzen der einzelnen Kristalle erklärt werden kann, da auch Gipse die aus kleinen wenig verzweigten Kristallen bestehen eine gute Festigkeit aufweisen. Ein Verwachsen der Kristalle konnte nicht beobachtet werden. Die größte Festigkeit weisen nicht grundsätzlich die trockenen Proben auf womit eine verklebende Wirkung von dünnen Wasserschichten als ein Beitrag zur Festigkeitsentwicklung bestätigt werden konnte. Dies kann allerdings nicht der alleinige Grund für die Festigkeit von Gipsstein sein, da auch bei 400 °C gelagerte Proben noch eine gewisse Restfestigkeit aufweisen (vergl. Abb. 7).
Bemerkenswert ist außerdem, dass bei Lagerung in Wasser und Gipslösung vergleichbare Festigkeiten gemessen werden. Damit konnte gezeigt werden, dass das Lösen von Gipskristallen nicht der alleinige Grund für den Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung sein kann. In der gesättigten Gipslösung kann ein Auflösen der Kristalle als minimal betrachtet werden. Sowohl bei der Lagerung in Wasser als auch bei der in Gipslösung kommt es, bei längerer Lagerung, zu einer Ostwaldreifung die sich abhängig vom Gipssteingefüge unterschiedlich auswirken kann, aber nur einen geringen Einfluss auf die Festigkeit hat.

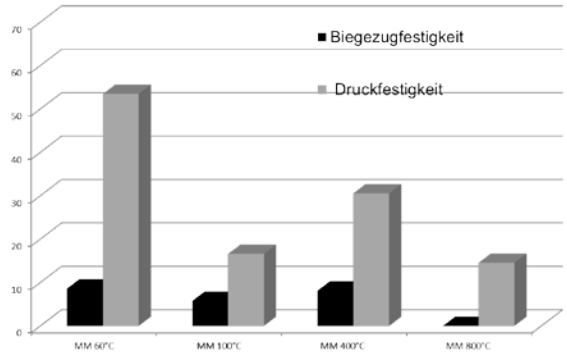


Abb. 7: Biegezug- und Druckfestigkeit bei Lagerung bei hoher Temperatur

Beim Trocknen der Gipssteinprobekörper wurde ein Volumenschwund beobachtet, deshalb wurde dies näher untersucht. Hierzu wurden runde Proben hergestellt die einen Durchmesser von ca. 5 mm und eine Länge von ca. 20 mm hatten. Das Trocknen dieser Proben wurde in einem Dilatometer bei 30 °C und einem Stickstoffstrom beobachtet. Der Stickstoff dient dazu die Luftfeuchte über der Probe konstant niedrig zu halten und somit den Trocknungsvorgang zu beschleunigen. Auch hier wurden verschiedene Halbhydrate zur Herstellung des Gipssteins benutzt. Die Trockenschwindung ist ebenfalls abhängig von der Kristallmorphologie der Dihydratkristalle im Gipsstein (Abb. 8).

.

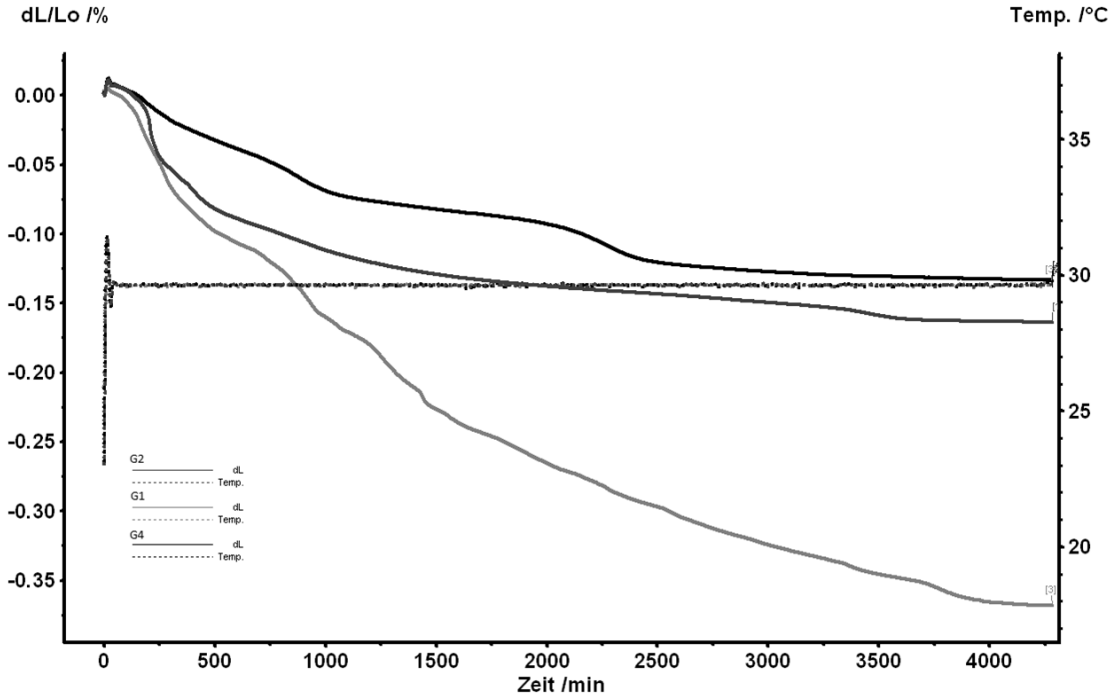


Abb. 8: Längenänderung von Gipsstein bei der Trocknung

Es stellt sich zusätzlich die Frage, ob einzelne Gipskristalle brechen, wenn Gipssteinprobekörper brechen. Um diese Frage klären zu können, wurden kleine Gipskristalle durch schnellen Lasteintrag durchgebrochen und die Bruchstellen im REM untersucht. Hierbei zeigten sich typische Bruchbilder mit deutlich erkennbaren Spaltebenen die teilweise gebogen sind wie in Abbildung 9 gezeigt. Solche Bruchbilder wurden an ge-

brochenen Gipssteinprobekörpern bewusst gesucht, konnten allerdings nur in sehr geringem Maße gefunden werden. Typische Bruchbilder von Gipssteinproben können in Abbildung 10 betrachtet werden.

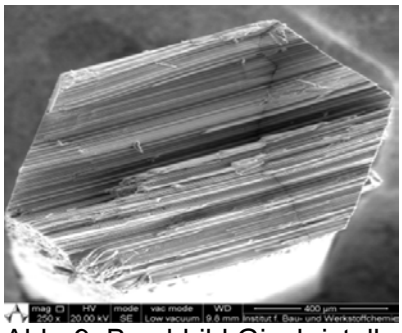


Abb. 9: Bruchbild Gipskristall

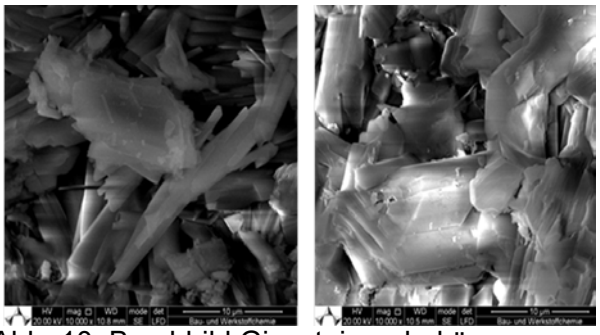


Abb. 10: Bruchbild Gipssteinprobekörper

Der Auflösungsprozess eines Gipssteingefüges wurde mit Hilfe der Lichtmikroskopie untersucht. Hierzu wurde eine Messzelle benutzt, die aus Kunststoff besteht und einen Kanal aufweist durch den Lösungen gepumpt werden können. Zunächst wurde eine Wasser/Halbhydratmischung eingespritzt, sodass das Halbhydrat in der Zelle zu Dihydrat reagieren konnte und ein Gefüge ausgebildet hat. Danach wurde eine Pumpe angeschlossen und entionisiertes Wasser durch die Zelle gepumpt. So konnte die Auflösung des Gefüges verfolgt werden. Die Lösungsgeschwindigkeit sollte hierbei sehr viel höher sein als in dem oben beschriebenen Lagerversuch, weil ständig frisches Wasser zur Verfügung steht und somit der Konzentrationsgradient zwischen Konzentration in Lösung und theoretischer Löslichkeit immer maximal sein muss. In den Abbildungen 11 bis 14 sind die Ergebnisse dieses Experiments zu sehen. Wie erwartet werden zunächst die kleinsten Kristalle aus dem Gefüge gelöst. Wird bei der Nasslagerung entionisiertes Wasser verwendet und täglich gewechselt so werden die Probekörper vom Rand her gelöst, die Festigkeit bleibt jedoch, unter Berücksichtigung des kleineren Probenquerschnitts in der gleichen Größenordnung wie bei den Proben die in gesättigter Gipslösung gelagert wurden.

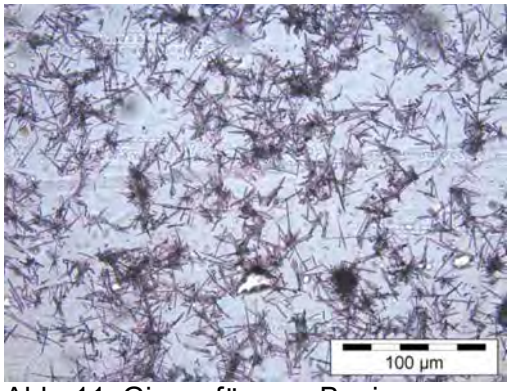


Abb. 11: Gipsgefüge zu Beginn

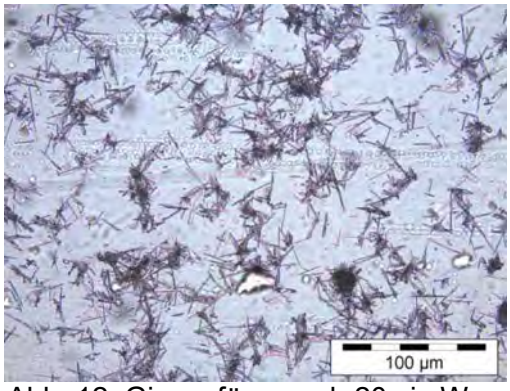


Abb. 12: Gipsgefüge nach 20s in Wasser

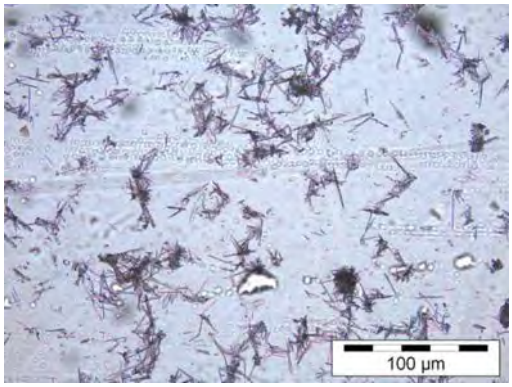


Abb. 13: Gefüge nach 40s in Wasser

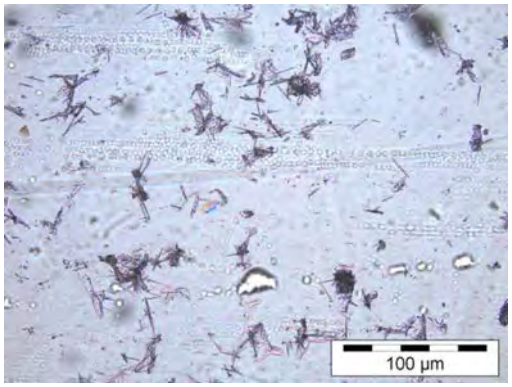


Abb. 14: Gefüge nach 60s in Wasser

3. Diskussion und Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Festigkeitsentwicklung von Gipsstein und der Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung komplexe Vorgänge sind, die von verschiedenen Faktoren abhängen. Es wurde deutlich, dass eine Festigkeitsentwicklung nicht allein durch ein Verfilzen von Gipskristallen zustande kommt, dies aber einen Beitrag zur Festigkeit hat.
Ein verwachsen einzelner Gipskristalle und damit die Bildung eines festigkeitsbildenden Netzwerkes aus Gipskristallen konnte nicht beobachtet werden. Wachsende Gipskristalle verschieben einander eher als zu verwachsen [4]. Auch eine klebende Wirkung von Wasserschichten zwischen einzelnen Gipskristallen über van-der- Waals-Kräfte konnte als alleinig festigkeitsbildend ausgeschlossen werden, ein Beitrag dieses Mechanismusses konnte jedoch bestätigt werden.
Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Festigkeit von Gipsstein von der Kristallmorphologie der Gipskristalle im Gipsstein beeinflusst wird.
Der Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung wird offensichtlich nur in sehr begrenztem Maße durch ein Auflösen von Gipskristallen im Gefüge verursacht.
Anhand der Untersuchungen konnte eine neue Theorie zur Festigkeitsbildung von Gipsstein und dem beobachteten Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung erarbeitet werden. Demnach hängt die Festigkeitsbildung im Wesentlichen von der Reibung der einzelnen Kristalle untereinander ab. Ein Verfilzen hat einen Beitrag, weil die einzelnen Verzweigungen ein Abgleiten der Kristalle erschweren. Außerdem gibt es einen Beitrag von van-der-Waals-Kräften, die die Wasserschichten an der Oberfläche der Kristalle verursachen. Dies lässt sich aus der leicht steigenden Festigkeit bei der Luftfeuchtelagerung ableiten.
Werden die Wasserschichten zwischen den einzelnen Kristallen dicker, werden die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Gips (O_3SO—HOH = 35,39 kJ/mol) durch schwächere Wasser-Wasser-Wechselwirkungen (H_2O—HOH-Wechselwirkung = 7,9 kJ/mol im Wasser und 19,02 kJ/mol für zwei Wasseratome) ersetzt. Dies ist ein Grund für den Festigkeitsverlust bei Durchfeuchtung. Der Hauptgrund ist jedoch ein Wechsel des Reibmechanismusses von einer Fest-Fest-Reibung zu einer Fest-Flüssig-Reibung, dies hat eine deutliche Verringerung des Reibwertes (um etwa eine Zehnerpotenz) zur Folge. Es ist davon Auszugehen, dass immer eine Mischreibung vorliegen wird, allerdings steigt mit steigendem Feuchtegehalt der Anteil der Fest-Flüssig-Reibung. Damit kann ein Festigkeitsverlust des Gipssteins auf bis zu 20% Restfestigkeit, wie in der Literatur beschrieben, erklärt werden.
Außerdem wurde gezeigt, dass aus einem Gipssteingefüge zunächst die kleinsten Kristalle herausgelöst werden.

Bei einer Wasserlagerung und bei der Lagerung in Gipslösung kann es zu einer Umkristallisation des Gefüges kommen, was die Festigkeit leicht beeinflussen kann.
Darüber hinaus konnte bestätigt werden, dass Gipskristalle in wenigstens einer Richtung mit einer Verformung auf Lasteintrag reagieren können. Ein Abgleiten auf den Spaltebenen konnte ebenfalls gezeigt werden.
Fasergips bricht durch, weil dieser aus einzelnen Kristallen besteht, die eben nicht exakt geordnet vorliegen.
Ein wesentlicher Unterschied zwischen Fasergips und Gipsstein ist die Porosität von Gipsstein (ca. 15-40% Porenvolumen im Gipsstein). Da Fasergips fast keine Poren aufweist und aus zumindest in c-Richtung gerichteten Kristallen besteht, werden eine Verformung und ein Abgleiten von Kristallen aneinander im Fasergips gehemmt, welches im Gipsstein möglich ist.

Literatur

[1] Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart (1981)
[2] Pritzel, C.; Trettin R.; Herstellung von Beta-Halbhydrat im Labor; 1. Weimarer Gipstagung (2011)
[3] Roland J.-M. Pellenq and Henri Van Damme; Why does concrete set?: The Nature of cohesion forces in hardend cement-based materials; MRS Bulletin; pp. 319-323
[4] Pritzel, C.; Trettin, R.: Videodownload (abgerufen 23.03.2015): http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/bwc/personen/pritzel.html

Begriffserklärung

Gipsstein = durch Hydratation entstandenes Dihydrat bestehend aus kleinen Dihydratkristallen
Gips = natürlich vorkommendes Dihydrat
Dihydrat = Calciumsulfatdihydrat $CaSO_4*2H_2O$
Halbhydrat = Calciumsulfatdihydrat $CaSO_4*0{,}5H_2O$

Ansprechpartner:

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
Sakalli@chemie.uni-siegen.de

[1]O.V.Isrjadnova (E-mail: Lese4k9@yandex.ru), [1]G.I.Jakowlew, [1]T.A.Plechanova
[2]A.F.Burjanov´, [1]G.N.Pervuschin, [1]L.S.Nurijeva, [1]N.V.Chruschkova
[1]Ishewsker Staatliche Technische M.T.Kalaschnikov-Universität, Russische Föderation
[2]Moskauer Staatliche Bauuniversität, Russische Föderation

Einfluß der polyfunktionalen Nanodisperszusatzmittel auf die Struktur und Eigenschaften des Puzzolan-Gipszementbindemittels

Die Entwicklung der Puzzolan-Gipszementbindemittel hat es ermöglicht das Produktionsgebiet der Baustoffe auf deren Grundlage bis auf die Errichtung der Einzäunungskonstruktionen zu erweitern. Diese Bindemittel haben allerdings unzureichende Festigkeit und Wasserbeständigkeit. Die Aufgabe der Festigkeits- und Wasserbeständigkeitserhöhung wurde durch die Modifizierung des Gipsbindemittels mit polyfunktionellen Nanodisperszusatzmitteln gelöst, bei denen ein synergetischer Effekt infolge der Zusammenwirkung der Ultra- und Nanodispersbestandteile entsteht. Untersucht wurden die Zusammensetzungen der mit Komplexzusatzmitteln aus der Suspension der ein- und mehrschichtigen Kohlenstoffnanostrukturen, dem Kohlenstoffruß und der Mikrokieselerde modifizierten Puzzolan-Gipszementbindemittel. Es wurde ein optimaler Gehalt jedes der Zusatzmittel in der Zusammensetzung des Gipsbindemittels festgestellt. Die Festigkeit hat man um 52 % erhöht und den Erweichungskoeffizient bis auf 0,75. Die erhöhten physikalisch-mechanischen Kennwerte sind durch die Angaben der Mikrostrukturanalyse der modifizierten Puzzolan-Gipszementbindemittelkomposition bestätigt.

***Schlüsselwörter**: polyfunktionelles Zusatzmittel, mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhren, einschichtige Kohlenstoffnanoröhren, Ruß, Dispersion, Puzzolan-Gipszementbindemittel, Mikrokieselerde, Mikrostruktur.*

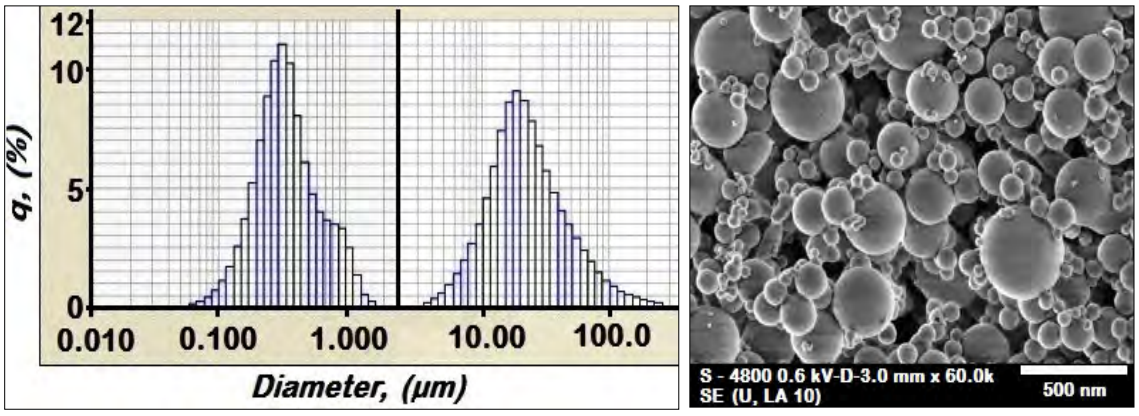
Einleitung

Die Prioritätsrichtung in der Entwicklung der Baustoffkunde ist die Qualitätserhöhung der Erzeugnisse und die Herstellung der Baustoffe mit im voraus angegebenen Eigenschaften [1]. Durch ein ungestümes Wachstum der weltweiten Bauproduktion wurde ein hohes Entwicklungstempo der effektiven Gipsbindemittel bedingt. Bindemittel auf der Grundlage des Kalziumsulfats erweisen sich als energieeffektiv und energiesparend. Es ist aber bekannt [2], dass sich Gipsbindemittel durch eine niedrige Wasserbeständigkeit und erhöhtes Kriechen der Erzeugnisse unter Anfeuchtung kennzeichnen. In diesem Zusammenhang ist heutzutage die Ausarbeitung der Zusammensetzungen mit erhöhten physikalisch-mechanischen Eigenschaften und einer erhöhten Wasserbeständigkeit die Haupttendenz in der Entwicklung der Gipsstoffe. Eines der effektiven und wirtschaftlich zweckmäßigen Verfahren, die Festigkeit und Wasserbeständigkeit der Gipsstoffe zu erhöhen, ist die Anwendung des Verbundwerkstoffes auf Grundlage von Portlandzement und Mikrokieselerde [3]. Den Vorrang bei der Regelung der Eigenschaften des Puzzolan-Gipszementbindemittels hat die Einführung der modifizierenden Ultra- und Nanodisperszusatzmittel mit einer hohen spezifischen Oberfläche in seine Zusammensetzung [4]. Puzzolan-Gipszementbindemittel haben ein beachtliches Potential bei der Erhöhung ihrer physikalisch-mechanischen Kennwerte dank der

geregelten Strukturänderung der Bindematrize nach der Modifizierung mit einem polyfunktionellem Zusatzmittel, das aus dem Abfall der Industrieproduktion - Mikrokieselerde (NS-85) und Kohlenstoffnanosystemen (UN) besteht [5]. Die Aktualität der Untersuchungen in diesem Bereich wird dadurch bestätigt, dass die Information über die Wechselwirkungsmechanismen der strukturierenden Ultra- und Nanodisperszusatzmittel mit der Ausgangsbindematrize nicht ausreichend erlernt ist. Das Ziel der Arbeit bestand in dem Erlernen des gemeinsamen Einflusses der Mikrokieselerde mit Kohlenstoffnanostrukturen oder kohlenstoffhaltigen Ultradisperszusatzmitteln (Ruß) auf die Struktur und Eigenschaften des Puzzolan-Gipszementbindemittels.

Stoffe und Untersuchungsverfahren

Als Bindemittel wurde ein normalerweise aushärtender Gips des mittelfeinen Mahlgrades Marke G-4, der den GOST-Anforderungen 125-79 gerecht ist, und Portlandzement Marke ZEM I 32,5 B ausgenutzt. Der Gehalt von Gips und Portlandzement variierte im Intervall zwischen 55-75% und 5-35% entsprechend.
Als Puzzolanzusatzmittel wurde das bei der Schmelzung des Ferrosiliziums entstehende Technogenprodukt der Hüttenproduktion – Mikrokieselerde MK-85 des elektrometallurgischen Werkes Tscheljabinsk (Bild. 1c) mit der Mittelgröße der Partikeln 300nm angewendet.



a) **b)** **c)**

Bild 1: Verteilung der Mikrokieselerdepartikeln in der Wasserdispersion: a) ohne Vorbehandlung mit dem Ultraschall, b) nach der Ultraschallbehandlung innerhalb von 6 Minuten, c) Mikrostruktur der Mikrokieselerdepartikeln

Mikrokieselerde MK-85 entspricht den Anforderungen [6], ihre chemische Zusammensetzung ist in der Tabelle 1 angegeben und die spezifische Oberfläche nach Blane-Verfahren beträgt 20 m^2/g.

Tabelle 1:
Die chemische Zusammensetzung der Mikrokieselerde MK-85

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	C	S
90-92%	0,68%	0,69%	0,85%	1,01%	0,61%	1,23%	0,98%	0,26%

Bei der Untersuchung wurden 3 Arten von Zusatzmitteln verwendet. Das Zusatzmittel des ersten Typs bereitete man durch das Vermischen der Dispersion MUNT C-100 aus der französischen Firma „Arcema“ mit einem Superplastifikator „Relamix“ in einem hydrodynamischen Kavitator [7] auf. Der Durchschnittsdiameter der Nanoröhren betrug 12nm, die Länge der Nanoröhren – von 100nm bis 10mkm. Auf ein Liter der Suspension entfielen 0,5 g von MUNT.

Das zweite Zusatzmittel – einschichtige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT) – wurde in die Zusammensetzung des Puzzolan-Gipszementbindemittels in der Form einer auf Grundlage der Universalkomposition TUBALL (Produktionsbetrieb OCSiAl in der Stadt Novosibirsk) aufbereiteten Suspension eingeführt. Der Gehalt der reinen Kohlenstoffnanoröhren im Additiv ist nicht minder als 75%. Der durchschnittliche Diameter der Nanoröhren beträgt 1,5nm, die Länge > 5mkm.

Das Zusatzmittel der dritten Art ist der Ruß in der Form eines universalen Pigmentkonzentrats UPC der Firma PALIZH (entspricht der technischen Norm TU 2316-001-49630959-02) [8], er wurde gemeinsam mit der Mikrokieselerde eingeführt. Die Analyse der Pigmentfeinheit des Konzentrats UPC auf dem Bild. 2 zeigt, dass die Teilchengröße im Intervall von 100-200nm variiert und die Mittelgröße der Teilchen 170nm beträgt.

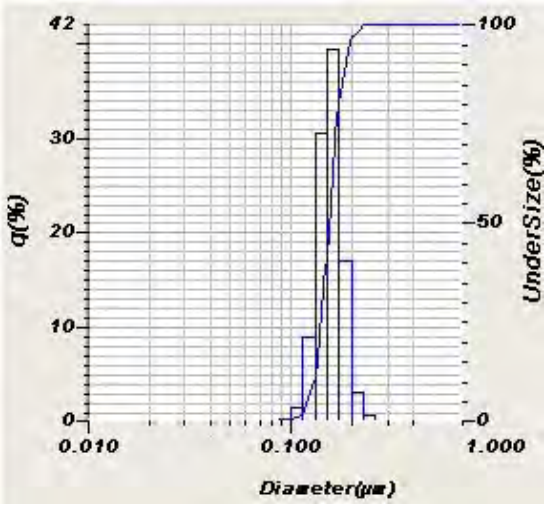


Bild 2: Die Dispersionsanalyse von Ruß unter Anwendung des Laseranalysators der Teilchen HORIBA LA-950

Untersucht wurden Kontrollmuster und modifizierte Muster – Balken mit der Kantengröße 4*4*16cm im Alter von 7 und 28 Tagen. Die fertige Dispersion der Kohlenstoffnanoröhren wurde mit dem Anmachwasser vermischt und in das Puzzolan-Gipszementbindemittel eingeführt. Das Wasser-Bindemittel-Verhältnis wurde nach einer normalen Dicke des Puzzolan-Gipszementbindemittels (150-210 mm) entsprechend der Normschrift GOST 31376-2008 bestimmt. Die Konzentration der kohlenstoffhaltigen Zusatzmittel lag zwischen 0,01 – 0,006% von der Masse des Bindemittels.

Die Festigkeitsuntersuchung wurde auf der hydraulischen Presse PGM-100 mit der Höchstbelastung von 100 kN durchgeführt.

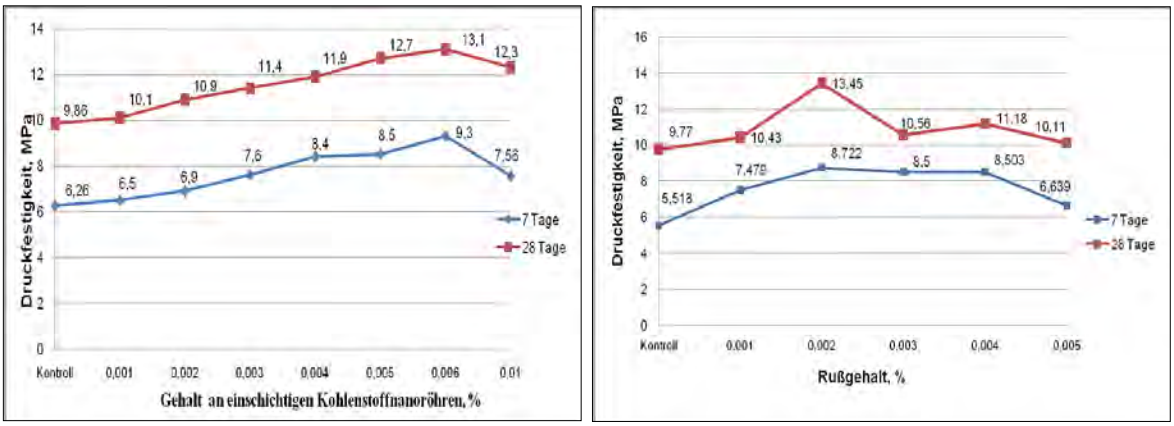
Die Mikrostruktur der Muster wurde mit Hilfe des Mikroskops Phenom G2 Pure der Firma PHILIPS mit der maximalen Vergrößerung bis auf 15 000fache untersucht.

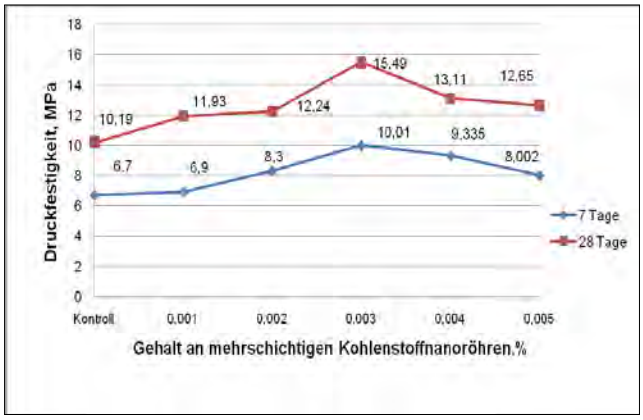
Untersuchungsergebnisse und ihre Erklärung

Auf der Grundlage der früher veröffentlichten Arbeiten [9] wurde die Zusammensetzung mit dem Komponentenverhältnis 75:15:10 (Gips:Portlandzement:Mikrokieselerde) unter Berücksichtigung der erreichten Festigkeitsparameter für die Kontrollzusammensetzung gehalten. Infolge der Wechselwirkung der Mikrokieselerde mit den Hydratationsprodukten des Portlandzements erfolgt eine beachtliche Verdichtung der Struktur der Gipsmatrize durch Kalziumhydrosilikate, was letzten Endes zur Steigerung nicht nur der Festigkeit sondern auch der Wasserbeständigkeit der Erzeugnisse auf Grundlage der Puzzolan-Gipszementbindemittel führt [10].

Auf dem Bild. 3 sind die Resultate der mechanischen Prüfung des Puzzolan-Gipszementbindemittels mit dem Zusatz von Dispersionen der Kohlenstoffnanoröhren und Ruß nach 7 und 28 Tagen vorgestellt.

a) **b)**





c)

Bild 3: Festigkeitskennwerte der Puzzolan-Gipszementmatrize: a) mit dem Zusatz von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren, b) mit dem Zusatz der einschichtigen Nanoröhren, c) mit dem Zusatz von Ruß

Die Analyse der Festigkeitsversuchsergebnisse hat gezeigt, dass die Einführung von 0,006% MUNT in den Verbundwerkstoff (Gips-Zement-Mikrokieselerde) zur Druckfestigkeitssteigerung bis um 33% (Bild. 3a) führt; die Einführung von 0,002% Ruß erhöht die Festigkeit um 38% (Bild. 3b), während der

0,003% Gehalt der einschichtigen Kohlenstoffnanoröhren die Festigkeitsparameter um 52% im Vergleich zu dem Kontrollmuster steigert und den Erweichungskoeffizient bis auf 0,75 erhöht. Diese Resultate sind auf eine größere Aktivität der einschichtigen Nanoröhren im Vergleich zu den anderen Modifikatoren zurückzuführen.

Zur Steigerung der Festigkeitskennwerte trägt der synergetische Effekt von der gegenseitigen Wechselwirkung von Nanopartikeln der Mikrokieselerde in dem komplexen Zusatzmittel bei. Sie besitzen eine hohe oberflächliche Energie [11] und treten als Kristallisationszentren auf, auf deren Oberfläche eine intensive Bildung der geordneten Gipsdihydratkristalle erfolgt. Wenn aber der optimale Gehalt der Nanozusatzmittel überschritten wird, ist eine allmähliche Festigkeitsabnahme zu beobachten, was mit dem Bindemittelmangel in den Grenzschichten und der Bildung der erhöhten Strukturporosität verbunden ist.

Die Analyse der Aufnahmen mit der Mikrostruktur des Kontrollmusters (Bild. 4a) und der modifizierten Muster des Puzzolan-Gipszementbindemittels (Bild. 4b-d) hat eine Strukturänderung in den letztgenannten gezeigt, die dank der Verdichtung der Gipsdihydratkristalle durch Kalziumhydrosilikate mit niedriger Basenzahl erfolgt [12].

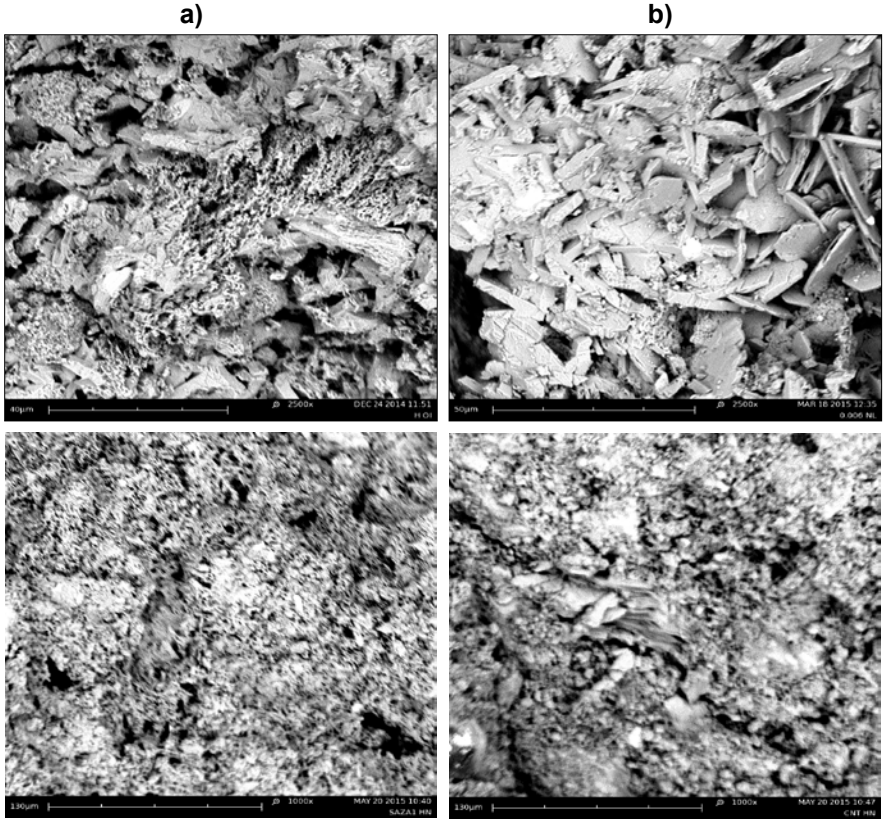


Bild 4: Mikrostruktur des Puzzolan-Gipszementbindemittels: a) ohne ein polyfunktionelles Zusatzmittel, 2500fache Vergrößerung; b) modifiziert mit 0,006% mehrschichtigen Kohlenstoffnanostrukturen und 10% Mikrokieselerde-85, 2500fache Vergrößerung; c) modifiziert mit einem universellen Pigmentkonzentrat UPC (0,002%), 1000fache Vergrößerung; d) modifiziert mit 0,003% einschichtiger Kohlenstoffnanostrukturen, 1000fache Vergrößerung

Die Mikrostrukturanalyse des Musters ohne Zusatzmittel zeigt das Vorherrschen der in der Matrize chaotisch verteilten Kristalle, dabei bildet sich eine Porenstruktur, die mit nicht hohen physikalisch-mechanischen Eigenschaften charakterisiert wird.

In der Puzzolan-Gipszementmatrize mit dem Zusatz von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren , Ruß und einschichtigen Nanostrukturen bildet sich eine gleichartigere Struktur mit größerer Verwachsungsoberfläche, was zu der Vergrößerung der Zwischenphasenoberfläche, der Porositätsabnahme und letztlich zur Steigerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften führt.

Die Ergebnisse werden dadurch erklärt, dass sich infolge des Zusammenwirkens des Kalziumhydroxids und der Mikrokieselerde Kalziumhydrosilikate bilden, die die Gipsdihydratkristalle umhüllen, indem sich die Kontaktoberfläche dazwischen vergrößert, was mit sich auch den Schutz gegen Wasserwirkung bringt. Die Nanodisperszusatzmittel beschleunigen außerdem Hydratationsprozesse des Portlandzements, strukturieren die Verbundwerkstoffmatrize und tragen zur Bildung einer dichteren Struktur des Puzzolan-Gipszementbindemittels bei.

Schluss

Die Nanozusatzmittel treten als Kristallisationszentren auf, auf deren Oberfläche sich eine dichtere und festere Struktur mit vergrößerter Zwischenphasenoberfläche bildet, wodurch physikalisch-mechanische Eigenschaften der Gipsmatrize auf den 28.Tag bis um 52 % unter Anwendung der einschichtigen Kohlenstoffnanoröhren in der Menge von 0,003% ,bis um 33% bei der Einführung von 0,006% MUNT und bis um 38% bei der Einführung von 0,002% Ruß gesteigert werden.

Ein hoher Dispersionsgrad und die Puzzolanaktivität der Mikrokieselerdeteilchen machen es möglich, die Struktur der Gipsmaterialien durch Kalziumhydrosilikate, die sich bei der Zusammenwirkung in der Struktur des Gipssteines bilden, wesentlich zu verdichten, dabei nicht nur die Festigkeit, sondern auch die Wasserbeständigkeit der Erzeugnisse steigernd [13].

Die Einführung der Dispersion der einschichtigen Kohlenstoffnanoröhren in die übliche Zusammensetzung des Puzzolan-Gipszementbindemittels ermöglicht eine gezielte Veränderung der Struktur der Verbundwerkstoffbindematrize, indem ihre mechanischen Eigenschaften und die Wasserbeständigkeit der Erzeugnisse aus dem Puzzolan-Gipszementbindemittel wesentlich zunehmen.

Literatur

1. V.A.Bärenfeld. Gipsbindemittel im Bauwesen des XXI Jhs.//Hauptpresseverwaltung NIIMosstroj – Sammelband der technischen Informationen 2009. Nr.3. S.33-36.
2. A.V.Schischkin. Mineralrohstoff. Gips und Anhydrit: Nachschlagebuch / A.V.Schischkin, M.Sementovski. Moskau: Geoinformmark,1998. 23S.
3. A.V.Volshenski, V.I.Stambulko, A.V.Ferronskaja. Puzzolan-Gipszementbindemittel, Beton und Erzeugnisse. Moskau: Strojisdat, 1971. 318 S.
4. E.V.Korolev,J.M.Bashenov,V.A.Beregovoj. Modifizierung der Baustoffe durch Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen. „Baustoffe -Wissenschaft“ Nr.8,2006. S.2-4.
5. O.V.Isrjadnova, S.V.Sytschugov, I.S.Poljanskich, G.N.Pervuschin, G.I.Jakovlev. Polyfunktionales Zusatzmittel auf Grundlage der Kohlenstoffnanoröhren und

Mikrokieselerde zur Besserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Puzzolan-Gipszementbindemittels. // Baustoffe. 2015. Nr.2. S.63-67.
6. Technische Bedingungen TU 14-106-709-2004 „ Kondensierte Mikrokieselerde“.
7. Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G.I., Pervuchin G.N., Oreshkin D.V. Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable. Patent № 2 969 143. C 04 B 16/12 (2012.01), C 04 B 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.
8. Technische Bedingungen TU 2316-001-49630959-02.
9. O.V.Isrjadnova, T.A.Plechanova, S.V.Sytschugov, A.F.Schaichalislamova, L.S.Nurijeva, N.V.Chruschkova. Der komplexe Einfluß der Nanodisperszusatzmittel auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Puzzolan-Gipszementbindemittels // Sammelband der wissenschaftlichen Arbeiten Der Internationalen Wissenschaftlich-technischen Konferenz „Jugend und Wissen – Garantie des Erfolgs“. Kursk: M.S.Rasumov (zuständiger Redakteur,) JSGU, 2014 – S.140-143.
10. Naser Gharehbash, Alireza Shakeri. Modification of the surface of silica nanoparticles; studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing Nano composites // Journal of American Science. 2013. № 9(4). P. 602-606.
11. Sobolkina, A., Mechtcherine, V., Bellmann, C., Khavrus, V., Oswald, S., Hampel S., Leonhardt A. Surface properties of CNTs and their interaction with silica // Journal of Colloid and Interface Science. № 413. 2014. p. 43-53.
12. O.V.Isrjadnova, G.I.Jakovlev, I.S.Poljanskich, H.B.Fischer, S.A.Senkov. Morfologieänderung der Kristallhydrate bei der Einführung der Ultra- und Nanodispersstrukturmodifikatoren in die Puzzolan-Gipszementbindemittel // Baustoffe. 2014. Nr.7. S.25-27.
13. Gaiducis S., Zvironaite Ja., Maciulaitis R., Jakovlev G. Resistance of Phosphogypsum Cement Pozzolanic Compositions against the Influence of Water // Materials Science (Medziagotyra), 2011, Vol. 17, No. 3. - P. 308-313.

Lyashenko, T.; Kersh, V.; Kolesnikov, A.

Heat-insulating gypsum based plaster compositions

1. Introduction

When developing lightened heat-insulating materials on the base of calcium sulphate (increasingly important in construction) the possibilities to introduce various lightweight aggregates and the limits of their content have been studied [1, 2]. The purpose of this particular study has been to develop the compositions for interior plaster coverings, with fine perlite as basic filler. It is known that entering of perlite grains (of low thermal conductivity) in gypsum matrix can significantly improve heat and sound insulation properties of the composite, with not only its density being lowered, but, unfortunately, its strength as well.

To strengthen the composite a part of perlite could be replaced with cenospheres. These hollow alumina-silica microspheres (formed as a part of fly ash) are known [3-6] as efficient filler due to their form, waterproofness, low density and thermal conductivity. The preliminary experiments showed that certain dosages of metakaolin, plasticiser and latex could improve gypsum matrix, structure and properties of the composite.

2. Preliminary trials

To determine the upper limit of the content of heat-insulating component the method of electro-thermal analogy was used in preliminary model experiments. The method helps to establish the proportions in "conductor – insulator" systems, at which the electrical conductivity changes abruptly; percolation conductivity jump takes place (or percolation resistance jump at certain content of insulator). The conductive media was modelled with carbon powder, lightweight filler particles served as the insulator.

The estimated value of percolation threshold for perlite grains (and for cenospheres as well), near 80 volume percents (Fig. 1), approximately corresponds to theoretical value

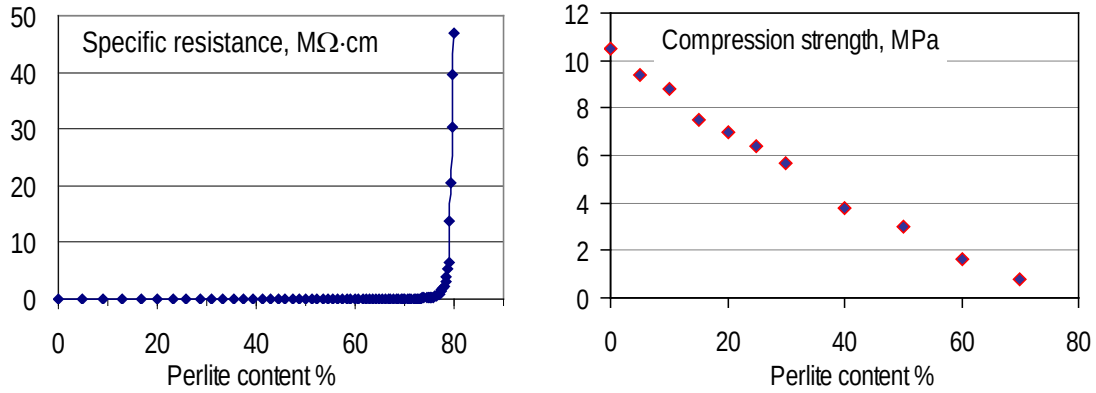


Fig.1: Specific electric resistance and compression strength in dependence of the content of perlite in carbon powder (left) and in gypsum matrix (right)

of percolation threshold [7]. At this zone of high concentration of insulating particles the conducting paths become blocked, specific resistance increases steeply (electric conductivity of the mix falls). The indicated percents hold for thermal conductivity too, though instead of jump a smooth fall in the region of percolation is observed. This can be explained [8] by comparable values of thermal conductivity of the components.

The decrease in heat conductivity with increase of the content of light filler in gypsum matrix is accompanied by reduced strength (Fig. 1). At the content close to 80% the material loses its soundness and begins to fail because of the lack of the binder. Plots in Fig. 2 show the possibilities to strengthen the material through introducing of cenospheres and metakaolin.

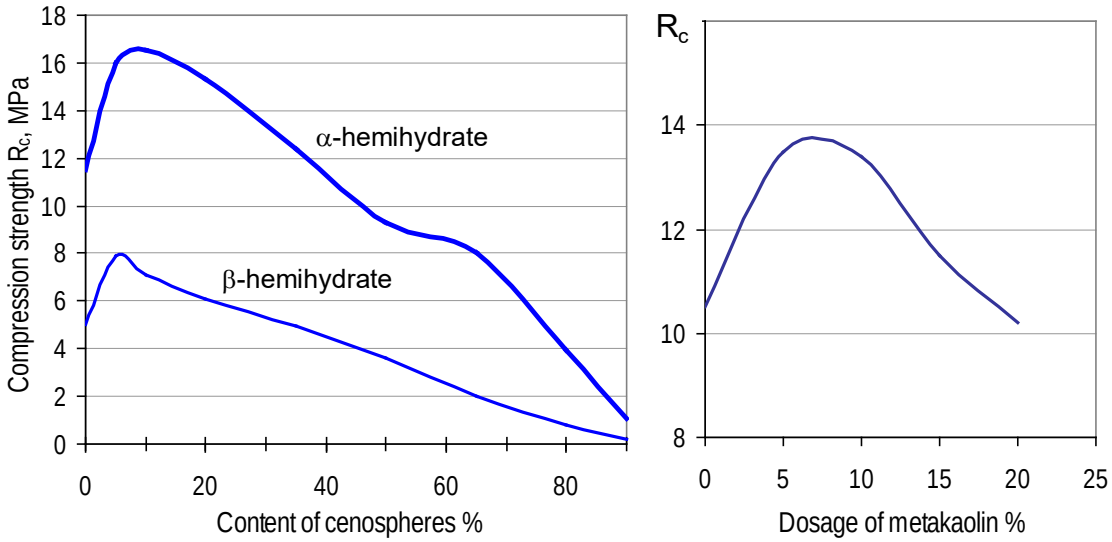


Fig.2: Strength of gypsum composite vs. contents of cenospheres and metakaolin

3. Multifactor experiment and ES-models

The results of preliminary studies allowed multifactor experiment to be designed so that non-linear experimental-statistical (ES) models [9-11], describing individual and combine effects of the components on the properties of gypsum plaster compositions, could be built. Presented in Tab. 1 four composition factors X_i (i = 1…4), normalised to $-1 \le x_i \le +1$, were varied in the experiment. Used as a binder was α-hemihydrate to provide sufficient strength at high content of heat-insulating filler. The following statistics characterise the grain size distributions of the light fillers: perlite – in the range 1.0-124.3 μm, with the average 6.6 and median 3.5; microspheres – from 1.0 to 197.8 μm, with average and median values 22.7 and 11.4 respectively; the modes of both distributions lie near lower boundaries of the ranges.

The properties (Y) of dry and liquid mixes and of hardened material were determined for 18 compositions, corresponding to 2nd order three-level optimal design of experiment (No 57 in [12]), which allows 4-factor ES- models of kind (1) to be built.

$$Y(x) = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_i b_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} b_{ij} x_i x_j \qquad (1)$$

Tab.1:
Values of varied dosages of the components

i	Factor X_i	Levels		
		$x_i = -1$	$x_i = 0$	$x_i = +1$
1	Quantity of perlite sand (*P*, volume parts for 1p. of gypsum)	10	15	20
2	Quantity of cenospheres (*CS*) and metakaolin (*MK*) in their mixture (5% of binder volume)	5% *CS*	by 2.5% *CS* + *MK*	5% *MK*
3	Dosage of superplasticiser (*SP*) (% of gypsum volume):	0.5	0. 75	1.0
4	Content of latex (*L*) (% of liquid mix volume)	1	1.5	2

Given in Tab. 2 are the coefficients of ES-models built for the properties considered

Tab.2:
Coefficients of ES-models for 6 properties of heat-insulating gypsum plaster compositions

	ρ	R_c	R_b	λ	ln R_A	τ
b_0	538.9	1.13	0.55	0.109	-1.322	0.416
b_1	-51.4	-0.61	-0.26	-0.016	-0.531	-0.027
b_2	5.4	0.06	$\pm$ 0	$\pm$ 0	-0.226	-0.007
b_3	16.0	0.06	-0.04	$\pm$ 0	-0.208	-0.031
b_4	-7.7	0.05	0.05	-0.003	0.162	-0.021
b_{11}	30.7	0.38	0.07	0.012	$\pm$ 0	$\pm$ 0
b_{22}	$\pm$ 0	0.30	0.08	$\pm$ 0	0.348	0.028
b_{33}	-19.7	-0.17	-0.04	$\pm$ 0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
b_{44}	$\pm$ 0	$\pm$ 0	0.05	-0.007	$\pm$ 0	$\pm$ 0
b_{12}	$\pm$ 0	$\pm$ 0	$\pm$ 0	$\pm$ 0	-0.220	-0.028
b_{13}	-14.0	$\pm$ 0	-0.04	$\pm$ 0	$\pm$ 0	-0.053
b_{14}	11.0	$\pm$ 0	0.04	0.003	-0.093	-0.042
b_{23}	$\pm$ 0	0.08	$\pm$ 0	$\pm$ 0	-0.086	-0.020
b_{24}	-9.6	-0.07	$\pm$ 0	-0.006	$\pm$ 0	-0.020
b_{34}	-7.5	-0.09	-0.03	-0.005	0.113	-0.043

below. These are density ρ (кг/м^3), compression and bending strength, R_c and R_b (MPa), adhesion strength R_A (MPa), thermal conductivity λ (W/m/K), coefficient of sound conductivity τ (the ratio of energy of the sound that passed through a barrier to energy of falling sound waves [13]); "$\pm$ 0" in Tab. 2 signifies that corresponding effect of the factors is statistically insignificant. It should be remarked that it would be better to include CS and MK in factor system independently so that the influence of 2-fraction filler could be evaluated. In particular, the positive or neutral synergetic effect of mixing perlite grains and fly ash microspheres, with grain size distributions characterised above, on compression strength and other properties might be revealed.

4. The fields of properties in composition coordinates

The models describe the fields of material properties [11, 14] in four coordinates of the composition. In Tab. 3 the fields are presented by their basic generalizing indices (G, numerical characteristics of the fields): minimal and maximal levels of the field of each property, coordinates of extrema (i.e., compositions providing the best and the worst levels), absolute and relative increment (decrease) that could be achieved by changing the mix proportion.

Tab.3:
Generalizing indices of composition fields of 6 properties

G *Y*	ρ	R_c	R_b	λ	R_A	τ
Y_{min}	469.3	0.51	0.24	0.086	0.09	0.15
Y_{max}	672.5	2.56	1.03	0.147	0.99	0.54
$\Delta = Y_{max} - Y_{min}$	203.2	2.05	0.79	0.061	0.90	0.39
$\delta = Y_{max} / Y_{min}$	1.4	5.0	4.3	1.7	11.4	3.5
$\boldsymbol{x}_{min}$ x_1, x_2	0.8, –1	0.8, –0.1	+1, 0	0.5, +1	+1, 0.7	+1, +1
x_3, x_4	–1, –1	–1, –1	+1, –0.5	+1, +1	+1, –1	+1, +1
$\boldsymbol{x}_{max}$ x_1, x_2	–1, +1	–1, +1	–1, +1	–1, +1	–1, +1	–1, +1
x_3, x_4	+1, –1	0.7, –1	–0.4, +1	+1, –1	–1, +1	+1, –1

As could be expected, the compositions that would provide the best levels of individual properties ($\boldsymbol{x}_{min}$, $\boldsymbol{x}_{max}$, Tab. 3) lie in different formulation zones. However quite considerable drops in the levels of the majority of the properties over whole formulation region indicate to possibilities for providing various requirements to the material through various dosages and to the possibility of compromises.

The curves in Fig. 3 visualise 1-factor local fields of compression strength at fixed values of other 3 factors ($x_{i.min}$, $x_{i.max}$), which provide the minimum and maximum of R_c. As expected, there is governing decreasing effect of perlite on the strength (on R_b and

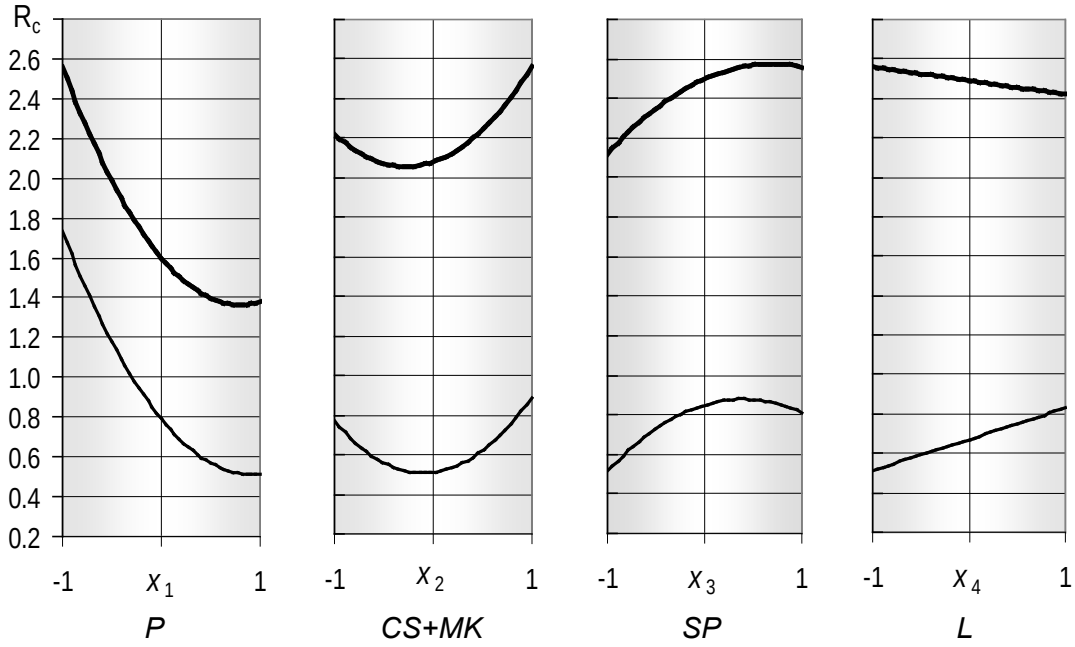


Fig.3: The influence of the components on compression strength in zones of its maximum and minimum

R_A as well, but on the density and heat conductivity too). It turns out that 5% of metakaolin (x_2 = +1) introduced in gypsum matrix is preferable for strength than 5% of microspheres (x_2 = –1) and even more preferable than the mixture of these additions. The positive influence of superplasticiser and the ambiguous effects of latex on R_c can be also seen.

Judging by coefficients of ES-models (Tab. 2), generalising indices of the property fields the models describe (Tab. 3), and graphic representations of the influence of the components (such as in Fig. 3 and others), the increased content of latex actually enhances the adhesion and contributes to low thermal conductivity. This decrease of λ could be explained by forming the structures, in which matrix layers become less branched and isolated by perlite-latex layers, with heat paths blocked by perlite grains.

The combined influence of perlite and latex on sound conductivity coefficient is presented with local fields $\tau(x_1, x_4)$ at various content of cenospheres, metakaolin, and superplasticiser (Fig. 4).

At low dosage of the latter the matrix is not good enough for soundproofing, no matter what *CS+MK* mixture is introduced. Metakaolin in gypsum matrix helps perlite to fulfill its soundproofing role (compare the left squares with the upper right square in Fig. 4). The increased dosage of metakaolin at sufficient quantity of superplasticiser moves τ_{min} to the upper contents of perlite and latex.

Minimal levels of the fields $\tau(x_1, x_4)$ and possible decrease of sound conductivity due to certain values of *P* and *L* represent the contribution of perlite with latex in improving soundproofing ability of the material in dependence of *CS+MK* and SP (Fig. 5).

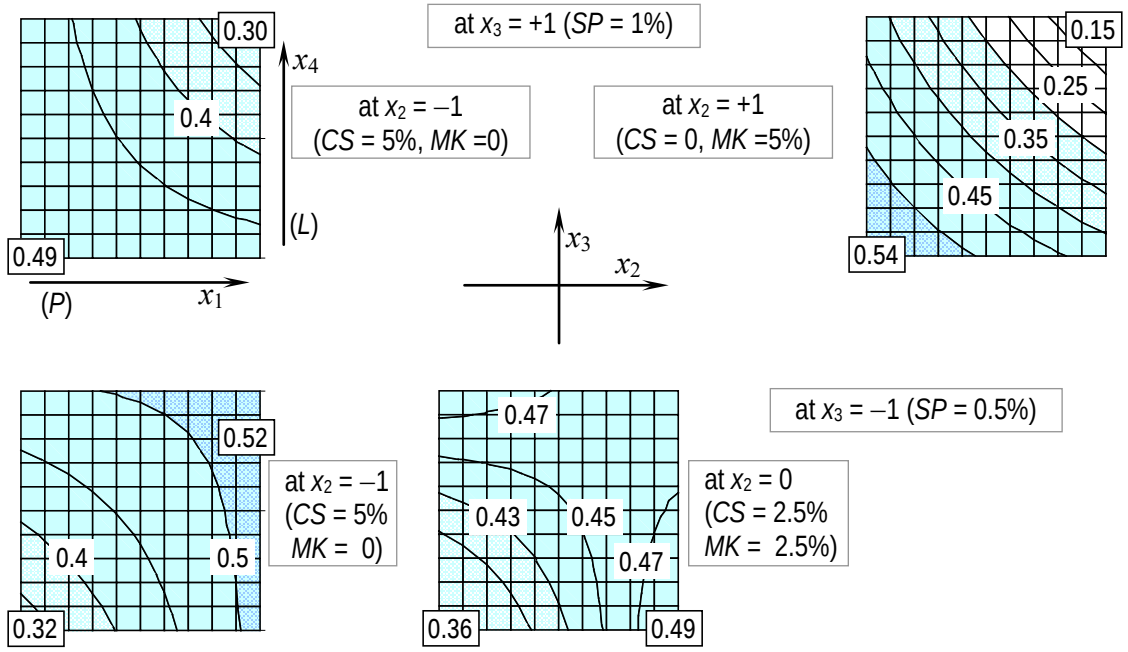


Fig.4: The fields of τ in coordinates of *P* and *L* (normalised x_1 and x_4) at various dosages of CS+MK and SP (i.e., x_2 and x_3)

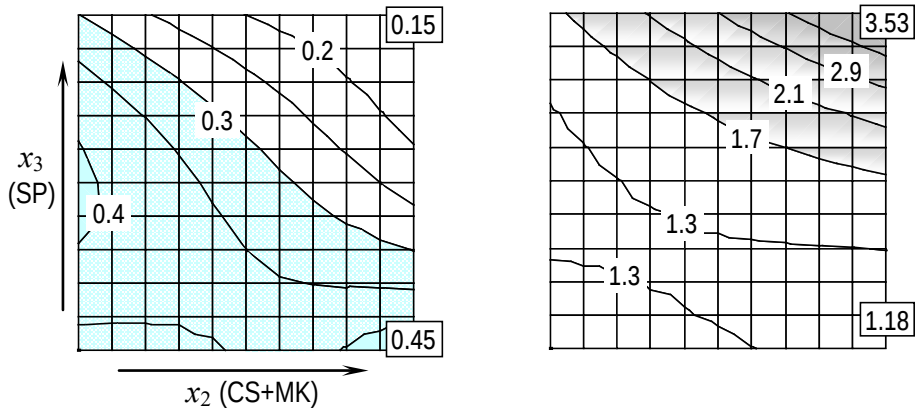


Fig.5: Minimal τ (left) and relative decrease δτ (right) achieved due certain contents of perlite (x_1) and latex (x_4) in dependence on quantities of cenospheres, metakaolin (x_2), and superplasticiser (x_3)

5. Acceptable and optimal compositions

ES-models in tandem with Monte Carlo method make it possible to scan the fields of properties in composition coordinates and thus to determine acceptable dosages of the components, at which certain requirements to plaster compositions are fulfilled. In particular, according to Ukrainian specifications such materials must provide the following levels of properties:

$$R_c \geq 1 \text{ MPa}, R_b \geq 0.5 \text{ MPa}, \lambda \leq 0.2 \text{ W/m/K}, R_A \geq 0.2 \text{ MPa}.$$

The region of compositions that would comply with these requirements comprises about 62% of whole four-dimensional region of dosages studied (by index Ω – the size of acceptable region [11,14]).

It seemed reasonable to find such of acceptable compositions that would provide as low density and sound conductivity as possible. To find the compromise between the minima of ρ and τ under restrictions on other properties indicated above used was iterative random scanning of composition fields [14-15].

The following optimal compromise composition with following levels of the properties has been obtained:

P = 16.5 (x_1 = 0.3); CS = 0, MK = 5% (x_2 = +1); SP = 1% (x_3 = +1); L = 2% (x_4 = +1);

ρ = 502 kg/m^3, R_c = 1.2 MPa, R_b = 0.54 MPa, λ = 0.09 W/m/K, R_A = 0.21 МПа, τ = 0. 26.

As can be seen in Tab. 3, heat conductivity of all lightened compositions, in whole formulation region under study, is below the level required for common heat-insulating plaster mortars. It is important that adhesion can be substantially increased. Evidently the set of the components under discussion allows the high performance plaster compositions to be get, answering the special purposes.

Specifically, the following optimisation problem has been also solved:

$$\rho \to \min,\ \lambda \to \min,\ R_A \to \max,\ \tau \to \min, \text{ with } R_c \geq 1,\ R_b \geq 0.5 \text{ MPa}.$$

The compromise composition found:

P = 16 (x_1 = 0.2); CS = 5, MK = 0% (x_2 = –1); SP = 1% (x_3 = +1); L = 2% (x_4 = +1).

The levels of the properties are:

ρ= 516 kg/m^3, R_c = 1.1, R_b = 0.57 MPa, λ = 0.10 W/m/K , R_A = 0.44 MPa, τ = 0.38.

6. Conclusions

The lightened heat insulating and soundproofing gypsum based compositions for indoor plaster coverings have been developed. On results of preliminary trials, including those on model systems, the dosages of the components that should be varied in designed multifactor experiment were defined. ES-models built on results of this experiment have allowed the individual and combined effects of fine perlite, fly ash microspheres, metakaolin, superplasticiser, and latex on heat conductivity, on compression, bending, and adhesion strength, on the density, and on sound conductivity of the composites to be analysed and the optimal compromise mix proportions to be found.

References

[1] Lyashenko, T., Kersh, V., Kersh, D. *Modelling the effect of composition on the properties of gypsum concrete containing cenospheres*, Proc. 18 Ibausil Weimar (2012), V. 1, P. 1-0416-0423

[2] Kersh, V.; Fosh, A.; *Gypsum concrete with polystyrene aggregate* (in Russian), ODABA Bulletin 39 Odessa, 2010, V. 1, P. 319-323

[3] Drozhin, V.S.; Danilin, L.D.; Pikulin, I.V. et al.: *Functional materials on the basis of cenospheres*, World of Cold Ash (2005), Lexington (www.flyash.info)

[4] Pashkevich, A.A.; Pervushin, E.G.; Oreshkin D.V.: *Hollow glass microspheres and forming structural cement systems* (in Russian), Building Physics in XXI century, NIISF RAASN Moscow, 2006, P. 147-150

[5] Tiwari, V.; Shukla, A.; Bose, A.: *Acoustic properties of cenosphere reinforced cement and asphalt concrete*, Applied Acoustics 65 (2004), 263-275

[6] Joseph, K.V.; Finjin,F.; Joyson, C.; Das, P.; Hebbar, G.: *Fly ash cenosphere waste formation in coal fired power plants and its application as a structural material – A Review*, IJERT 2 (2013) 8, P. 1236-1260

[7] Tarasevich, Yu.: Percolation: *Theory, Applications, Algorithms* (in Russian), Editorial URSS Moscow, 2002.

[8] Mamunya, Ye.P.; Davydenko, V.V.; Pissis, P.; Lebedev, E.V.: *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, European Polymer Journal 38 (2002), pp. 1887–1897

[9] Voznesensky, V.A.; Lyashenko, T.V.; Ivanov, Y.P.; Nikolov, I.I.: *Computers and Optimisation of Composite Materials* (in Russian), Budivelnik Kiev, 1989

[10] Lyashenko, T.V.; Voznesensky, V.A.: *Experimental-statistical modeling in computational materials science* // Proc. 3rd Int. Applied Statistics in Industry Conf. Wichita (1995), ACG Press, V. 1, P.287-298 (www.frabul16.wix.com/dvoe)

[11] *Guidelines on the Application of Experimental-Statistical Models for Analysis and Optimisation of Composition, Processing, and Properties of Composite Materials on Alkali Binder Systems* (in Russian), V.A. Voznesensky and P.V. Krivenko eds., Kiev, 1996 (www.frabul16.wix.com/dvoe)

[12] *Tables of Experimental Designs for Factorial and Polynomial Models*, V.V. Nalimov ed. (in Russian), Metallurgy Moscow, 1982

[13] Kovrigin, S.D.: *Architectural and construction acoustics* (in Russian), Graduate School Moscow, 1980

[14] Voznesensky, V.; Lyashenko, T.: *ES-models in Computational Building Materials Science* (in Russian), Astroprint Odessa, 2006

[15] Voznesensky V.; Lyashenko T.; Gavrilyuk V.: *Compromise optimisation of heat insulating and mechanical properties of high performance autoclaved aerated concrete*, Proc. 17 Ibausil Weimar (2009), V. 2, P. 2-1181-1186

Authors:

Prof., D.Sc. Tatiana Lyashenko frabul16@gmail.com
Odessa State Construction and Architecture Academy

PO Box 76, Main Post Office

65001 Odessa, Ukraine

Sakalli, Y.; Pritzel, C.; Trettin, R.

Keimbildung im System der Calciumsulfate

1. Einleitung

Die Keimbildung spielt bei der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser zu Dihydrat eine wesentliche Rolle. Der Vorgang läuft hauptsächlich, wie von Le Chatelier beschrieben, über ein Auflösen von Halbhydrat und eine Neubildung von Dihydrat aus übersättigter Lösung ab. Die Keimbildung ist eine entscheidende Stufe dieses Prozesses. Besonders Interessant ist es in diesem Zusammenhang herauszufinden, zu welchem Zeitpunkt es zu einer Keimbildung kommt und welche Übersättigung erreicht werden kann.

Zunächst wurde der Vorgang der Hydratation mit Hilfe der Lichtmikroskopie verfolgt und festgestellt, dass sich nur Dihydratkristalle einer Generation nachweisen lassen. Dies lässt darauf schließen, dass es nur zu einem Zeitpunkt der Reaktion zu einer Keimbildung kommt.
Aus diesem Grunde wurde die Zusammensetzung der Lösungsphase mittels Ionenchromatographie zu verschiedenen Zeiten bestimmt und ihre Leitfähigkeit sowie ihr pH-Wert in situ bestimmt. So konnte gezeigt werden, dass die Ionenkonzentration in der Reaktionslösung ein Maximum zu Beginn der Reaktion aufweist, dann auf ein Plateau abfällt um schließlich am Reaktionsende auf die der Löslichkeit von Dihydrat entsprechenden Konzentrationen abzufallen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die maximale erreichte Übersättigung vom verwendeten Halbhydrat abhing. Je höher die Übersättigung ausfiel desto mehr Kristallkeime wurden gebildet und das Kristallgefüge wurde feiner. Weitere Ergebnisse hierzu folgen in einem gesonderten Beitrag. Außerdem wurde die Kinetik der Reaktion bestimmt und den einzelnen Phasen der ablaufenden Prozesse zugeordnet.
Um den Prozess der Keimbildung im System der Calciumsulfate besser zu verstehen, wurde außerdem der Einfluss verschiedener heterogener Keime auf den Vorgang der Kristallisation beobachtet. In diesem Zusammenhang wurde die Kinetik der Reaktion mittels Wärmeflusskalorimetrie gemessen und der Hydratationsverlauf der Halbhydrate mit Hilfe der Lichtmikroskopie verfolgt. In beiden Fällen wurden zunächst trockene Mischungen der heterogenen Keime (z.B. Schwerspat, Calcit, Dihydrat und Anhydrit) hergestellt und der Hydratationsverlauf der Mischung gemessen.
Ein weiterer Schritt um mehr über die Keimbildung im System der Calciumsulfate zu erfahren, bestand in der Erzeugung von Gipskristallen durch Mischen einer Natriumsulfatlösung mit einer Calciumchloridlösung. Hierbei wurden verschiedene Konzentrationen beider Lösungen eingesetzt und der Kristallisationsvorgang mit Hilfe der Lichtmikroskopie, der Leitfähigkeitsmessung und einer calciumselektiven Elektrode untersucht.

2. Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Morphologie mittels Lichtmikroskopie (LM), die Zusammensetzung der Lösungsphase mittels Calciumionenselektive Elektrode ([Ca^{2+}]-SE) und Leitfähigkeit Elektrode (LE) und die Kinetik mittels Differenz Wärmefluss Kalorimeter (DCA) untersucht. Für die Untersuchungen wurden verschiedene Alpha- und Beta-Halbhydrate und Calciumchlorid- und Natriumsulfatlösungen verwendet.

3. Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Schritt wurde die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat mit Hilfe der Lichtmikroskopie verfolgt. Hierzu wurde Halbhydrat in einer speziellen Messzelle mit Wasser zur Reaktion gebracht. Die Messzelle ist in einem gesonderten Beitrag genauer beschrieben. Bei dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, dass nur Kristalle einer Größe und Generation beobachtet werden konnten. Beispiele verschiedener Halbhydrate nach Ende der Abbindereaktion können in den Abbildungen 1 bis 4 betrachtet werden.

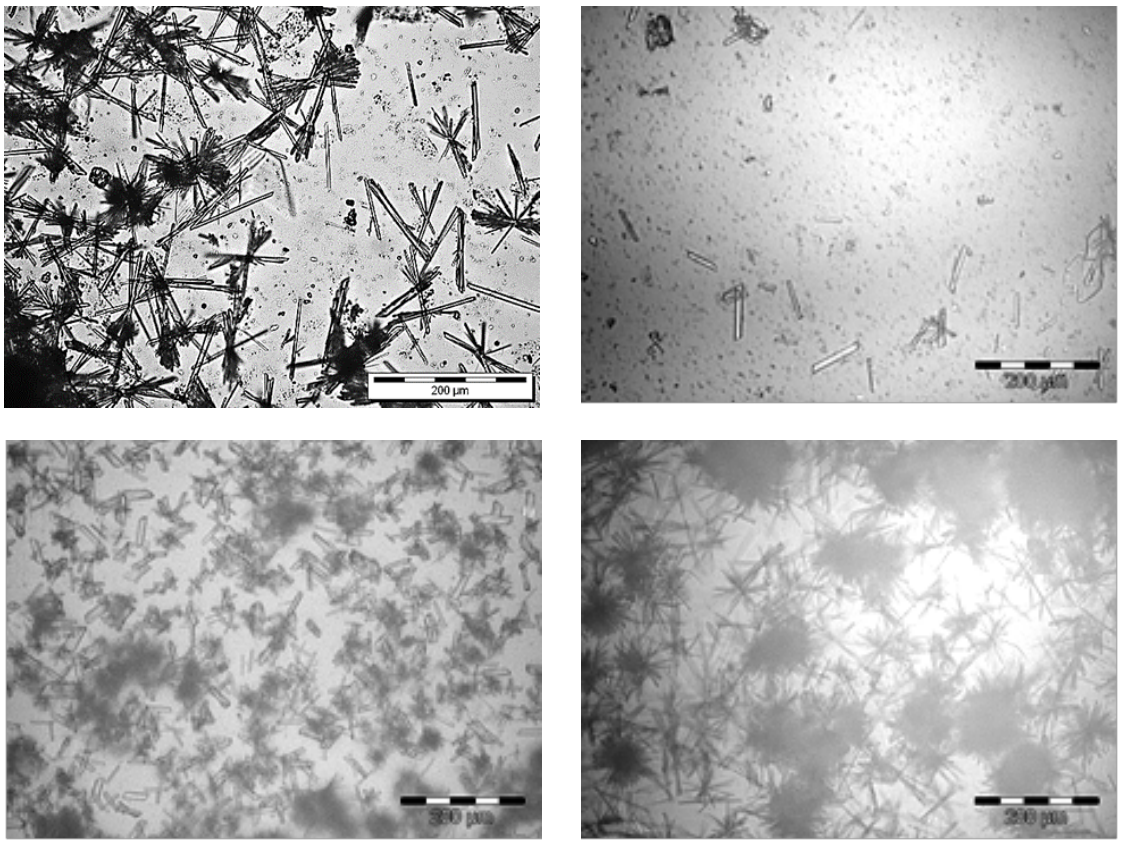


Abb. 1-4: Dihydrate aus verschiedenen Halbhydraten nach Reaktionsende

Es kann demnach vermutet werden, dass es zu einem Zeitpunkt der Reaktion zu einer besonders hohen Übersättigung der Reaktionslösung kommt. Zu diesem Zeitpunkt findet dann die Keimbildung statt. Um diese These zu prüfen, wurde die Ionenkonzentration in der Reaktionslösung mit Hilfe einer calciumionensensitiven Elektrode (Abb. 5) verfolgt. Für diese Messung wurden 200 ml Wasser in ein Becherglas gegeben und 3 g Halbhydrat zugegeben. Unter Rühren erfolgte die Messung der Calciumkonzentration.

Anhand dieser Messungen konnte bestätigt werden, dass zu Beginn der Reaktion ein Anstieg der Calciumkonzentration beobachtet werden kann. Nachdem ein Maximum erreicht wird sinkt die Ionenkonzentration auf ein Plateau, welches einige Zeit konstant bleibt und schließlich bis zur Löslichkeitsgrenze von Dihydrat ab. In Abbildung 5 ist der Verlauf der Ionenkonzentration eines Alpha- und eines Beta-Halbhydrates im Vergleich dargestellt. Im Folgenden wurde die frei werdende Reaktionswärme mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie verfolgt. Dies soll dazu dienen in Kombination mit den bisherigen Ergebnissen, den einzelnen Reaktionsstadien die ablaufenden Prozesse zuzuordnen. Hierzu wurden zunächst 2 g Halbhydrat in ein Reagenzglas und 2 g Wasser in eine Spritze eingewogen. Das Reagenzglas mit der Spritze wurden in ein Kalorimeter eingebracht und die frei werdende Reaktionswärme verfolgt. Ergebnisse sind in Abbildung 6 zu sehen.

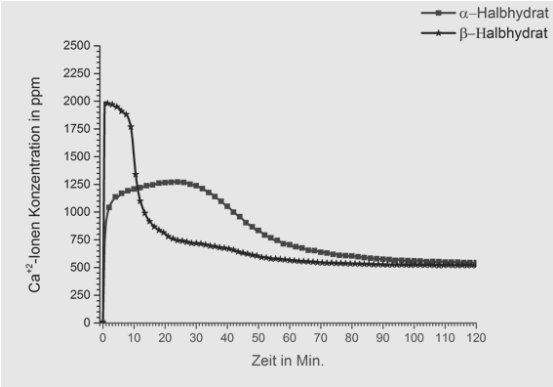


Abb. 5: Vergleich der Calciumionenkonzentration in der Reaktionslösung von Alpha- und Beta- Halbhydrat

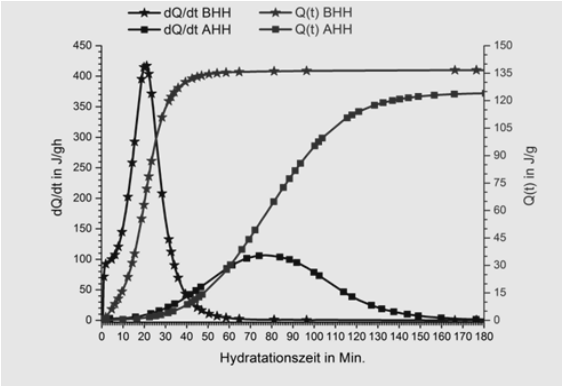


Abb. 6: DCA-Ergebnisse Alpha und Beta Halbhydrat im Vergleich

Aus dem Vergleich der Hydratationswärme mit der Mikroskopie und der Ionenkonzentrationsmessung konnte den einzelnen Stadien folgende Prozesse zugeordnet werden.

Einleitend werden die während Hydratation ablaufenden Prozesse exemplarisch an einem repräsentativen HH in Abbildung 1 dargestellt und die 4 nachweisbaren Reaktionsstadien nachfolgend erläutert. Verschiedene HH unterscheiden sich hauptsächlich in der Dauer der einzelnen Stadien. Durch eine simultane Messung von [Ca^{2+}] (Abb. 7) und der Leitfähigkeit (Abb. 8) können die Ergebnisse beider Elektroden korreliert werden.

1) **Auflösungsphase**: Charakteristisch ist eine sehr schnelle Erhöhung von [Ca^{2+}] bis die Steigung in der Zunahme der Konzentration nach ca. 5 min geringer wird. Diese Phase hängt wesentlich von der Auflösungsgeschwindigkeit des HH ab, die hauptsächlich durch die spezifische Oberfläche und die Defektdichte bestimmt wird.
2) **Keimbildung**: Durch die Übersättigung beginnt die Keimbildung und führt zu einer Verringerung der Steigung der [Ca^{2+}] bis zum Erreichen eines Maximums nach ca. 20 min, Lösungsvorgänge des HH laufen weiterhin parallel ab. Innerhalb dieser Phase ist die Keimbildung ein dynamischer Prozess, die gebildeten DH-Cluster haben den kritischen Keimbildungsradius noch nicht überschritten. Die Clusterbildungsphase ist beendet, wenn Ionen durch das Keimwachstum aufgebraucht werden und nicht zur Neubildung von Clustern zur Verfügung stehen.

3) **Wachstumsphase der Keime**: Während dieser Phase wird der kritische Keimradius überschritten. Das anschließende Wachstum führt zu einer starken Verringerung von [Ca^{2+}] und [SO_4^{2-}]. Es ist wichtig festzustellen, dass innerhalb dieser Phase keine neuen Keime gebildet werden, weil sich das System im metastabilen Bereich befindet. Hier kann nur stationäre Keimbildung erfolgen, jedoch ist diese durch das Wachstum der Keime und den einhergehenden Verbrauch an Ionen nicht möglich. Im OMB ist die Ionenkonzentration höher als das Löslichkeitsgleichgewicht.
4) **Kristallwachstumsphase**: Die Kristalle wachsen weiter, das meiste Halbhydrat ist aufgebraucht und es werden immer weniger Ionen durch Lösen von Halbhydrat nachgeliefert. Das Kristallwachstum ist verlangsamt und kommt schließlich ganz zum Erliegen. Die Ionenkonzentration verringert sich, bis das Löslichkeitsgleichgewicht des DH erreicht ist. Im praxisnahen System würde das Wasser abtrocknen, was, je nachdem wie schnell die Trocknung verläuft, ein weiteres Kristallwachstum oder die Bildung einer zweiten Kristallgeneration nach sich ziehen kann.

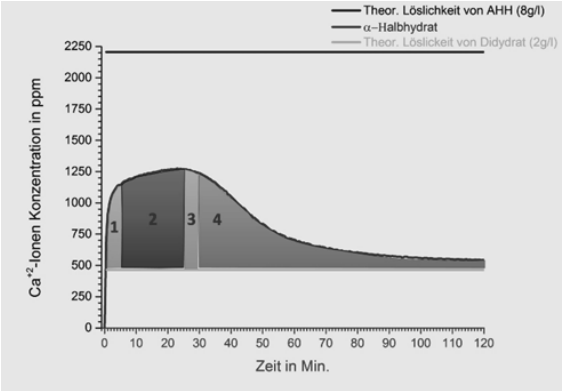


Abb. 7: [Ca^{2+}] in der Lösungsphase während der Hydratation eines AHH mittels [Ca^{2+}]-SE

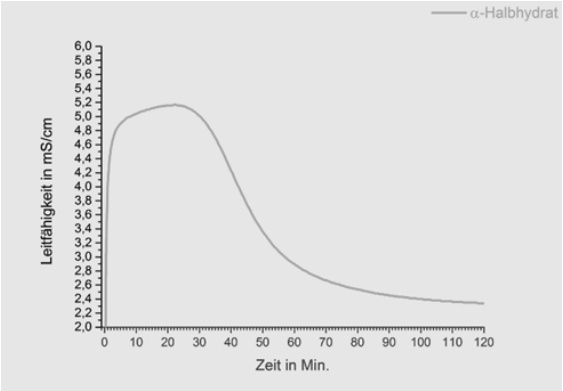


Abb. 8: Leitfähigkeit während der Hydratation eines AHH mittels LE

Die Keimbildung scheint wesentlich von der erreichten Übersättigung abzuhängen und wesentlich die Morphologie der gebildeten Dihydrat-Kristalle zu beeinflussen. Aus diesem Grunde soll die Keimbildung in Abhängigkeit von der Übersättigung näher untersucht werden. Um hierbei unabhängig von der Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates zu sein, wurden Calciumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen mit Natriumsulfatlösung verschiedener Konzentrationen vermischt und auf diese Weise Dihydratkristalle erzeugt. Diese Reaktion wurde ebenfalls mit Hilfe der ionensensitiven Elektrode und der Lichtmikroskopie untersucht. Für die Messung der Ionenkonzentration in Lösung wurden 100ml Wasser in einem Becherglas vorgelegt und je 50 ml der Salzlösungen eingespritzt. Hierbei ist zu beachten, dass die Konzentration der eingespritzten Lösungen viermal so hoch sein muss wie die Zielkonzentration. Das Einspritzen erfolgte unter Rühren und an entgegengesetzten Seiten des Becherglases. Dieses Vorgehen soll dazu dienen, eine lokale Übersättigung am Einspritzpunkt zu umgehen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Dauer der Keimbildung wesentlich von der Ionenkonzentration in Lösung abhängt und dass bei gleicher Konzentration wie die welche bei der Hydratation von Halbhydrat erreicht werden, ähnliche Zeiten für die Keimbildung beobachtet werden können (Abb. 9). Die Calcium- und Sulfatlösungen wurden entsprechend 5g/l, 10g/l und 15g/l gelöstem Halbhydrat eingestellt.

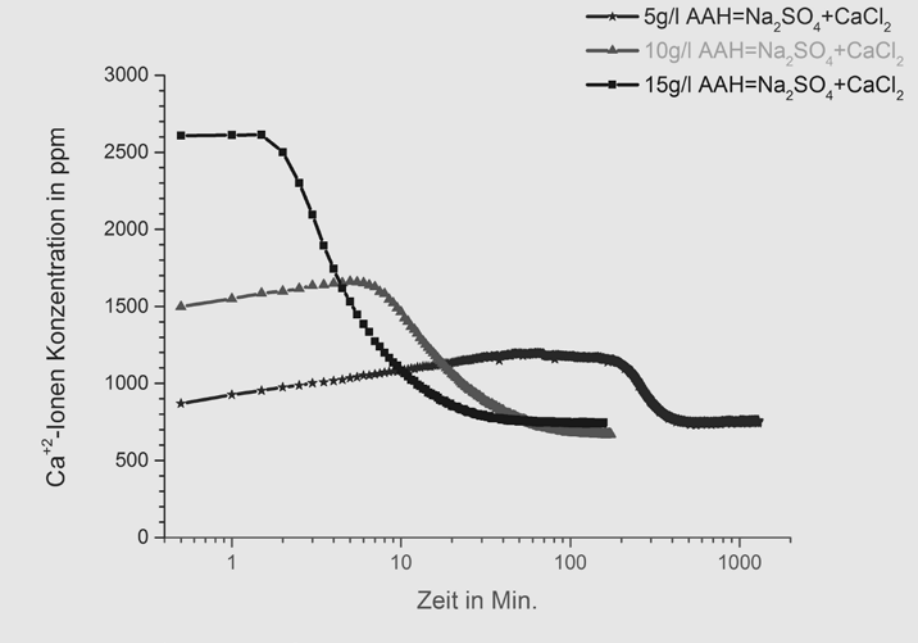


Abb. 9: Calciumionenkonzentration bei der Bildung von Dihydrat aus Calciumchlorid und Natriumsulfatlösung

4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Hydratation von Halbhydrat zunächst ein Auflösen von Halbhydrat eintritt, was einen Anstieg der Ionenkonzentration in Lösung zur Folge hat. Danach kommt es zur Keimbildung, welche mit einem Absinken der Ionenkonzentrationen und der freiwerdenden Hydratationswärme einhergeht. Während des dritten Reaktionsstadiums kommt es zu einem Wachstum der gebildeten Kristalle und einem Auflösen der Halbhydrate. Dies hält an bis das meiste Halbhydrat aufgelöst wurde und die Reaktion abklingt.
Die in Stadium eins erreichte maximale Ionenkonzentration hängt im Wesentlichen von der Mahlfeinheit des Halbhydrates, insbesondere dem Anteil kleinerer Kristalle, und der Defektdichte dieser Kristalle ab.
Die Dauer der Hauptreaktion wiederum steht in einem Zusammenhang mit der Menge an größeren Halbhydrat-Kristallen, die langsamer aufgelöst werden.
Besonders bemerkenswert ist, dass Dauer der Keimbildung wesentliche von der Ionenkonzentration in der Reaktionslösung ab, wobei es unbedeutend ist, ob die Konzentration durch Lösen von Halbhydrat oder durch einspritzen von Salzlösungen erreicht wird. Dies deutet darauf hin, dass bei der Hydratation von Halbhydrat zumindest Teilweise eine homogene Keimbildung stattfindet.
Aus einem gesonderten Beitrag geht hervor, dass durch Zugabe von Dihydrat die Ruheperiode und damit die Keimbildung unterdrückt werden kann. Abhängig von der Menge an zugegebenen Dihydratkristallen verringert sich der Anteil der homogenen Keimbildung.
Die technischen Eigenschaften von Gipsen hängen wesentlich von der Kristallmorphologie der einzelnen Gipskristalle ab. Diese Morphologie kann wiederum über Ionenkonzentration in der Reaktionslösung gesteuert werden, je niedriger die Ionenkonzentration desto größer die gebildeten Gipskristalle und desto kleiner die Verzweigungsdichte.

Literatur

[1] Rudolf Allmann; Kristallstrukturen von $CaSO_4$ und seinen Hydraten; Marburger Gipstagung 1996

[2] Peter W. Atkins; Physikalische Chemie; VCH Verlagsgesellschaft; 2.Auflage (1996)

[3] Roland Sebald; Modellierung der Rekristallisationstextur: Wechselwirkung zwischen Keimbildung und Keimwachstum; Dissertation; Aachen (2001)

[4] Joachim Strähle, Eberhard Schweda; Jander Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie; S. Hirzel Verlag Stuttgart (1995)

[5] Frank Deserno; Einführung in das Fachpraktikum 2; Skriptum; Friedrich-Alexander- Universität Erlangen-Nürnberg; Institut für Werkstoffwissenschaften Prof. Dr. R. F. Singer (2001)

[6] H. –B. Fischer; S. Nowak; M. Müller; Alterung von Calciumsulfaten. In Tagungsbericht 16. Ibausil in Weimar (2006)

[7] Christian Pritzel, Reinhard Trettin; Einfluss der Hydratationstemperatur auf die Kristallmorphologie von Calciumsulfathydraten; Monographie zur GDCh Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie und Lackchemie 2008; GDCh-Monographie Bd. 39; Koblenz (2008)

[8] Roland Benedix; Bauchemie; Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten; 4. Auflage; Verlag Vieweg + Teubner; Wiesbaden (2008)

[9] M. H. Le Chatelier; Crystalloids against colloids in the theory of cements, Trans. Faraday Soc. 14 (1919)

[10] Cavazzi; Das gelatinöse Calciumsulfat und das Abbinden des Gipses, Kolloid-Zeitschr. 11 (1912)

[11] Rudolf Allmann; Können Schichten aus CaSO4-Ketten des Bassanits beim Abbinden im Gips erhalten bleiben?; Monographie zur Marburger Gipstagung 1999; Marburg (1999)

[12] K. W. Fischer; Über die pseudomorphen Umwandlungen bei der Gipserhärtung; Zement-Kalk-Gips Nr. 10 (1964)

[13] C. Zamponi; Beeinflussung der Gipsmorphologie durch betriebliche Zusätze der Rauchgasentschwefelung bei der Kristallisation im Gel und in Calcit-Suspensionen; Diplomarbeit, Bonn (1997)

[14] H.-U. Hummel; Möglichkeiten zur Steuerung der Gipskristallisation, Marburger Gipstagung (1996)

[15] H-U. Hummel et. al.; Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, ZKG No.5/2001 (Teil 1) und ZKG No.8/2008 (Teil 2)

[16] C. Wagner; Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 65, Nr. 7/8 (1961), S. 581-591

[17] S. Nowak; Alterung von Calciumsulfatphasen „Physiko-chemisch bedingte Feuchteaufnahme und Einfluss auf die Reaktivität, Dissertation, Weimar (2012)

[18] Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.: In situ optical microscopy and in situ ultra son ic measurements for quality assurance in gypsum plants, Global Gypsum Magazine September / October 2010, S. 16 bis 26; ISSN: 1463-9661

Ansprechpartner:

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D-57076 Siegen
sakalli@chemie.uni-siegen.de

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Jörg Demmich, Knauf

GtoG Life + Project[1]: First Steps towards a Gypsum Circular Economy.

GtoG Project – Gypsum to Gypsum – The perfect loop: the path to circular economy: a European collaborative project between the recycling industry, the demolition sector and the gypsum industry

1. Background of the GtoG project

The European Gypsum Industry wishes to promote an increasing culture of recycling y closing the loop for gypsum products and systems within the Gypsum Industry and with the relevant stakeholders in the construction chain.

Protecting the natural resources and avoiding an overall negative impact on the environment is a key element of such a culture – well-being, quality and sufficiency for all – within a global economy.

The European Gypsum Industry is conscious of those challenges which are embedded in the Waste Framework Directive[2]. Based on its long industrial experience in sustainable extraction, quarry rehabilitation, biodiversity enhancement, waste reduction, prevention and recycling, the European Gypsum Industry wishes to rationalize even more its efforts in conjunction with the relevant operators in the construction chain to recover construction and demolition waste. The European

[1] Life11 ENV/BE/001039: Gypsum to Gypsum (GtoG): a circular economy for the gypsum industry with the recycling and demolition sector.
[2] L312-Official Journal of the European Union-22 November 2008

Gypsum Industry takes advantage of the eternal recyclability of gypsum to move the construction supply chain towards a positive environmental footprint.

Enhancing the access to natural resources by developing outstanding C&D waste management will divert C&D waste from landfill applying the waste hierarchy (prevent-reuse-recycle-recover, dispose) in accordance with the life-cycle impact of gypsum products and systems (from extraction until the end-of-life).

The construction sector represents a strategically important sector for the European Union, providing building and infrastructure on which all sectors of the economy depend. The sector is significant in terms of employment and provides constructed assets representing 49.6% of the gross fixed capital formation (GFCF).

The Construction & Demolition Waste in Europe is not a European market at all. It has a strong regional orientation. This regional orientation makes it difficult to obtain solid statistics, let alone to predict a solid forecast of the developments of C&D waste in Europe. The gypsum-waste market in the EU is difficult to assess as statistics are lacking and figures are based on rough estimation. Under the GtoG project[3], and using the Eurostat statistics on the production of manufactured goods in 2012, an estimation of total plasterboard waste has been calculated (see below table).

[3] Life11 ENV/BE/001039: Deliverable 1 of the GtoG project: report-inventory of current practices for dismantling, recycling and re-incorporating recycled gypsum in the manufacturing process

ESTIMATION OF TOTAL GYPSUM BASED WASTE GENERATED IN 2012 (IN TONNES)								
Country	Sold volume of gypsum based products (m^2)	Population	Consumption of gypsum based products* (m^2 per capita)	Consumption of gypsum based products* (m^2)	Consumption of gypsum based products * (tonnes)	New construction waste (tonnes)	Demolition and renovation waste (tonnes)	Total gypsum based waste generated (tonnes)
						10% of total consumption	50% of new construction waste	
Belgium	Confidential	11,094,850	2.54	28,201,500	239,727	23,973	11,986	35,959
Germany	264,956,532	81,843,743	2.33	190,769,490	1,621,638	162,164	81,082	243,246
Greece	Confidential	11,290,067	1.08	12,182,500	103,557	10,356	5,178	15,534
Spain	100,504,000	46,196,276	1.44	66,551,649	565,723	56,572	28,286	84,858
France	292,711,321	63,409,191	4.49	284,636,700	2,419,557	241,956	120,978	362,934
The	Confidential	16,730,348	2.14	35,871,000	304,922	30,492	15,246	45,738
Poland	105,272,000	38,538,447	1.71	66,020,816	561,211	56,121	28,061	84,182
The UK	221,100,410	63,256,141	3.46	218,639,790	1,858,550	185,855	92,927	278,782
TOTAL	**984,544,263**	**-**	**-**	**902,873,444**	**7,674,885**	**767,488**	**383,744**	**1,151,233**

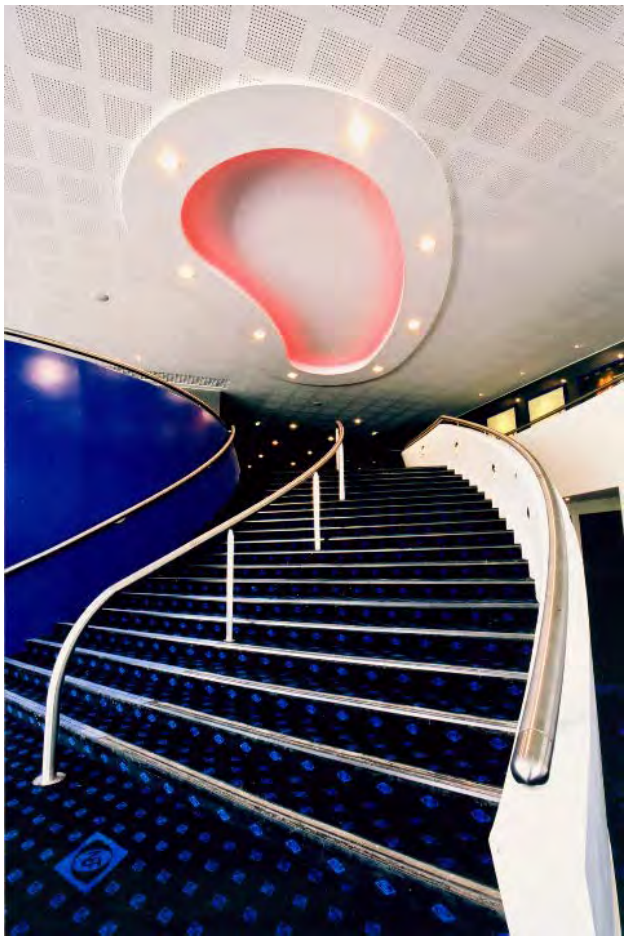
Applying dismantling techniques instead of demolishing the building will lead to sorting and recycling of non-load bearing elements for re-use in the production process. However, as the waste characterization differs, the production processes of the manufacturers must be adapted to increase the recycled content in the product. This needs research and development.

Deconstruction is an essential step in waste recycling feasibility and should become the standard if we want to obtain a circular economy. Deconstruction should also be applied in major renovation and light renovation of buildings. Internal partition in an office can be dismantled in case of refurbishment of that office, which is not the case currently. Education of the workforce is here essential to create a dismantling mentality when it is easy to be implemented.

For optimizing the recyclability of gypsum-based waste, we need:

1. Promotion of research and development for the design of gypsum products and systems which ensure that recycling is maximised, i.e., that diversion from landfill is taking place effectively;
2. Promotion of selective deconstruction and sorting among the relevant stakeholders and more particularly the demolition industry;
3. Promotion of research and development for ensuring the proper recycling of gypsum demolition waste;
4. Optimization of the internal recycled material input capacity of gypsum manufacturing plants.

2. Vision of the GtoG project

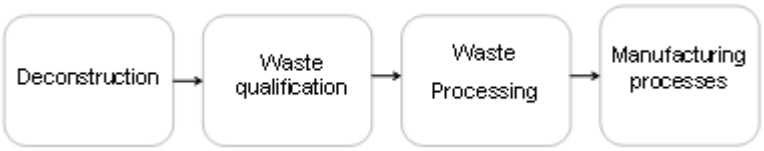


The overall aim of this project is **to transform the gypsum demolition waste market** to achieve higher recycling rates of gypsum waste, thereby helping to achieve a resource efficient economy. The market transformation will start happening with the establishment in the project of a collaborative business model between the demolition/processing/manufacturing & recycling industries.

Close loop recycling for gypsum products will only happen if:

1. Deconstruction techniques are applied systematically for all demolition and refurbishment projects;
2. Sorting of waste is done at source - thereby avoiding mixed waste;
3. Processing is carried out according to clear standards;
4. Incorporation in the production process is carried out with innovative processes.

Therefore, the GtoG project aims to put in place **an integrated approach** to holistically manage construction and demolition waste, starting from the major refurbishment/demolition sites to the reinsertion of the recycled gypsum in the manufacturing process via the processing of the gypsum waste as a secondary raw material. This integrated approach is using gypsum products but could be extended, adapted and applied to any other type of construction material used in light-weight construction.



In order to reach the main goal of the GtoG project, surveys on waste recycling and deconstruction practices and economics was carried out in 2013 in the major European gypsum product consumers, namely in France, Germany, Belgium, The Netherlands, Spain, Greece and Poland. This is necessary due to the strong regional orientation of current practices. Pilot projects implementing the deconstruction techniques, the decontamination, the waste qualification and reprocessing in Gypsum manufacturing plants will be carried out in France, the UK, Germany and Belgium during 2014-2015. The outcomes of these pilot projects will be used to reassess the findings of the surveys carried out in 2013.

The work to be performed includes in summary:

- diagnosis of buildings prior to deconstruction;
- auditing and the creation of an inventory of recyclable materials;
- decontamination of waste if necessary and separation of different waste streams (sorting and segregation);
- Processing of the gypsum waste received;
- Qualifying Gypsum Waste and, finally;
- Reprocessing of the waste in plasterboard manufacturing plants (cradle to cradle approach).
- Establishing the end-of-waste criteria for the recycled gypsum powder

3. The partners of the GtoG project

Consultancy: expertise in demolition, logistics, and waste management
Demolishers: in-depth knowledge in demolition procedures, regulation and process
Universities: broad knowledge in construction systems, waste specifications, regulation framework
Recyclers: expertise in designing recycling facilities to comply with high quality specification. Management of facilities

Plasterboard producers: expertise in managing different sources of raw materials with high quality standards

Legal entities

Coordinator

- Eurogypsum, The European association of plaster and plasterboard manufacturers aisbl

Consultancy

- Recovering SARL- France

Universities

- National Technical University of Athens – Greece
- Universidad Politecnica de Madrid – Spain
- Fundacion General Universidad Politecnica de Madrid –LOEMCO- Spain

Demolition companies

- Occamat-France
- Cantillon Ltd – UK
- Recycling assistance BVBA- Belgium
- Pinault & Gapaix – France
- KS Engineering GmbH- Germany

Recycling companies

- New West Gypsum Recycling Benelux BVBA- Belgium
- Gips Recycling Danmark A/S- Denmark

Gypsum manufacturing companies

- Placoplatre SA (groupe Saint-Gobain)- France
- Siniat SA – France
- Siniat Ltd – UK
- Knauf Gips KG – Germany
- NV Saint Gobain Construction Products Belgium SA (Gyproc)- Belgium

4. The expected results of the GtoG project

- **Preliminary study**:
  - Inventory of current practices for deconstruction, recycling and re-incorporation in the manufacturing process of the recycled gypsum;
- **Dismantling versus demolition**
  - European Handbook of best practices for controlled deconstruction of gypsum system;
  - European Manual of best practices for the audit of building;
  - Create a culture of deconstruction rather than demolition.
- **Recycling**
  - European specification/qualifications for recycled Gypsum;
  - Hand book on waste acceptance criteria at the recycling facilities;
  - Assess the end-of-waste status at plants level.
- **Re-incorporation**
  - Assess the optimal European average percentage of recycled gypsum that could be incorporated in the production process aimed at 30% in the pilot plants;
  - Assess the carbon footprint of gypsum waste recycling.

- **Final Study**
  - Report on best practices for deconstruction, recycling and re-incorporation in the manufacturing process of the recycled gypsum;
  - Roadmap for the future implementation of a sustainable value chain.

5. Findings of the report on current practices on deconstruction, recycling and re-incorporation into the manufacturing process

The report has been carried out between January 2013 and September 2013. It covers Austria and Germany, Belgium and the Netherlands, France, Greece, Italy and Spain, Poland and the UK. The methodology followed was literature review, questionnaire and face to face meeting with the partners and stakeholders involved in the supply chain.

a. Type of Gypsum waste

We have three categories of Gypsum based-waste on origin:

- Production waste (e.g. gypsum products which do not meet specifications and waste resulting from the manufacturing process).
- Construction waste: waste resulting from construction sites.
- Demolition waste. The last category includes both demolition and refurbishment waste and is the most complex to address because the waste stream includes other construction materials (such as plasters, paints & screeds etc.).

Recycled with ease:

- Production waste is generally recycled by the factories and used as raw material. Therefore this measure is waste prevention.
- Construction waste collection and recycling has started and is increasing in Scandinavia, France, the UK and Benelux. However the re-incorporation rate of the recycled gypsum in the manufacturing process differs from country to country and from plant to plant.

Recycled far less demolition waste for the following reasons:

- The buildings are currently crushed and not dismantled, thereby impeding the sorting of plasterboard before the building is demolished;

- Plasterboard is a relatively new product used in construction after the second world war and we are now only beginning to dismantle buildings with plasterboard linings;
- Gypsum demolition waste tends to be contaminated (screws, vinyl wall paper etc.) this renders the treatment more complex at higher costs and limits the ability to use the resulting material.

b. <u>Deconstruction current practices</u>

To properly manage C&D wastes in the construction works, a separation and selection of those recyclable wastes must be done "in situ". This practice is even more important when demolishing a building, as it is in the demolitions where more C&D wastes are generated.

The main obstacle facing the selective demolition, today, is the fact that both architects and builders, saw their creations as permanent and did not foresee the dismantling at the end of the useful life of the building.

Designing a building in order to ease its assembly must also lead to ease of its disassembly, for future re-uses and recycling. Principles of design for ease of

assembly, or ease of construction, should be adapted to become principles of designing for disassembly.

The main difference between demolition and deconstruction is that the second one pays special attention not to damage building materials so these can be re-used or recycled in the future.

There are considerable differences between countries which are usually practicing demolition and countries which do not. In the countries where deconstruction is a usual practice (the UK, France, Belgium, the Netherlands) gypsum-based wastes are generally segregated from the other waste, but in countries where this practices is not usual (Greece, Spain, Poland) plasterboards and gypsum blocks are generally mixed with other construction and demolition wastes.

In the countries usually practising deconstruction (**the UK**, **France**, **Belgium**, **the Netherlands**), plasterboard is often stripped out on site **by hand**. Most of the time the fixing (screws, nails) and undesirable materials (cables, various plastics) are removed on site and the channel is taken off. Wall covering (paper and painting) are left on.

The figure below shows the different flows of gypsum-based waste from the jobsite to the different outlets in most of the countries.

It appears that the logistic schemes are complex. They depend in particular on the presence or not of a type of outlet in a certain area.

Legislation does not require traceability of documents; this makes it difficult to establish waste traceability. It is essential to follow waste flows not only from the jobsite to the transfer stations, but also and above all, from the transfer station to the final outlets. Thus it is recommended that legislation requires traceability documents, as the countries have to monitor qualitatively and quantitatively the rates of construction and demolition wastes in order to reach the European objectives of 70% recovery target.

There is no regulatory requirement when choosing to demolish or to deconstruct buildings in the 8 target countries. Some national schemes are starting to promote on site segregation, such as the Royal Decree 105/2008 in Spain that introduced the waste holder obligation to segregate on site different C&D waste fractions if a certain tonnage is exceeded. However, plasterboard waste is not listed and only very large buildings will exceed the specified amount of waste. The regulatory audit of the materials prior to demolition in France is another example of regulatory requirement which encourage buildings deconstruction.

The obstacles identified for deconstruction practices today are:

- Most of the architects and construction companies do not foresee the dismantling at the end of the useful life of the building.
- In countries where demolition is a usual practice, deconstruction is generally perceived as more costly. However, in countries where deconstruction is the common practice, it is generally perceived as a way of optimizing the costs.

Cost-benefit analysis of deconstruction: case study- Refurbishment operation of a 3000 m2 in Paris in 2000[4]

The localization is 120 rue du Faubourg Saint-Honoré 75008 PARIS. The building concerned is a **non residential building** in a former « hôtel particulier » dating on the end of the 18th century. It was completely refurbished a first time in the late 1990'. The project owner *DEKA Immobillien Investment GmbH* decided to refurbish it as the renter decided to leave the place

6580 M2 partition was dismantled. The lead and asbestos diagnosis were made by BTP consultants *Agence Paris Est*. The audit prior to demolition was done internally by *Pinault&Gapaix.* The figures come from data collected on site by the company Pinault&Gapaix. The operation took place from the 15th of March 2011 to the 15th of April 2011.

Costs considered:
Step 1: dismantling process
Step 2: sorting and storing in situ
Step 3: loading of the skips
Step 4: transportation to the recycling facility or landfill
Step 5: cost of the treatment (landfill versus recycling)

Conclusion

Landfill Route	81,027 Euro
Recycling Route	69,990 Euro
Difference	12,000 Euro for the recycling route

Dismantling has a positive monetary value even for a commodity. The environmental driver for dismantling plasterboard is that most countries have gypsum content limits for the use of C&D waste recycled aggregates or aggregates used in recovery operations like backfilling of quarries. When gypsum is mixed with aggregates or concrete waste no use - either for the aggregates nor for the gypsum is waste- possible.

<u>Drivers for deconstruction</u>
Environmental driver
If an evaluation system is followed environmentally friendly practices are usually carried out. BREEAM has been identified as the most used system in the countries under study.

Image of the stakeholder
This driver is closely related with the environmental driver, due to the fact that many companies adopt an environmental approach to spread a good image among the population.

[4] Life11 ENV/BE/001039: Deliverable 1 of the GtoG project: report-inventory of current practices for dismantling, recycling and re-incorporating recycled gypsum in the manufacturing process

Economical driver
Deconstruction is a way of optimizing costs in countries where the end route for mixed waste is more expensive than for segregated waste. Some interviewees admitted that, if deconstruction is not the most favourable option from an economical point of view, they will not opt for this choice.

c. Recycling current practices

The recycling market in Europe is mature in the UK, The Netherlands, Belgium, France and Scandinavia. The average recycling rate for the four countries is 19%. In the other countries considered in the survey only production waste is recycled, i.e. 5%. Most of the plasterboard plants have simple equipment to crush production waste for its reincorporation into the manufacturing process

We have two worldwide leaders- Gypsum recycling International and New West Gypsum recycling and a variety of challengers mainly in the UK and France. Benelux (covering Belgium and the Netherlands), France and the UK have gypsum recycling systems in place. One French gypsum manufacturer operates a recycling facility inside its own plants for C&D waste. He combines recycling and manufacturing activities.

The major competitive factors for the recyclers are:

- Formulation and technology innovation
- Cost effectiveness and pricing
- Technical support and service
- Alliances with distributors and key end users

The recyclers in the mature market have the state of the art technology. They process gypsum and plasterboard waste from construction, renovation, demolition activities for close loop recycling, i.e. for re-incorporation into the manufacturing process. The core gypsum itself is processed through a series of stages to render it to the manufacturer's specification. Great care is taken to ensure that physical impurities are removed from the material and the final product is stored in a dedicated location in order to avoid cross-contamination of gypsum powder and paper.

Potential contaminants, apart from mechanical contaminants (screws nails, paints, metals, wood, plastics, etc.), reported by the manufacturers and recyclers within the GtoG project are listed below:

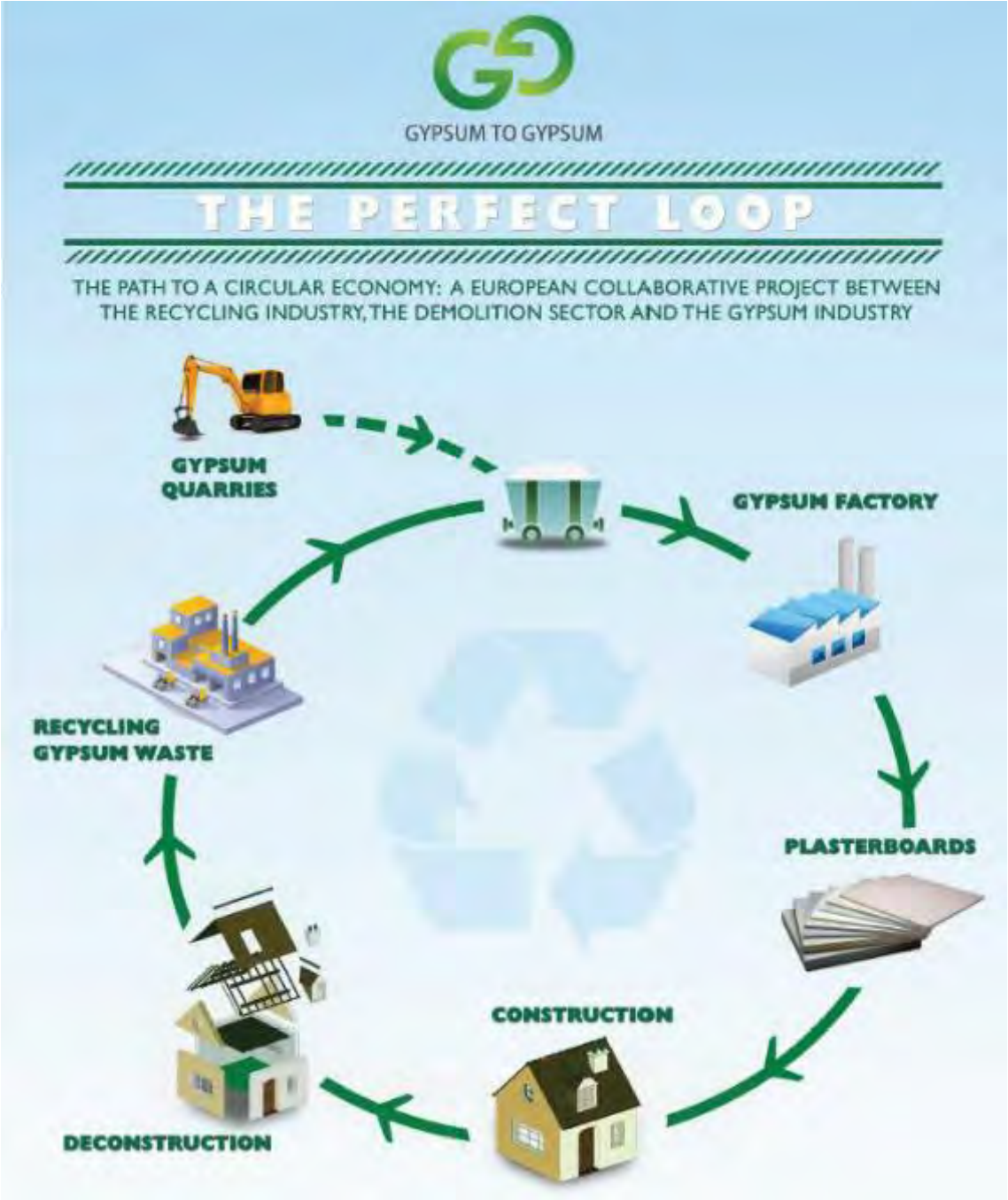
- Asbestos. Some countries require an extensive analysis before any demolition or renovation work. This analysis can be requested by the gypsum recycler.
- Vinyl based wall linings have to be separated before the processing, because the elasticity of the material makes difficult the crushing and tearing.
- Glass fiber mesh has to be separated from gypsum waste before the processing.
- Lead based paints. The gypsum waste received can require an analysis report confirming that the waste does not contain any lead based paint.
- Laminates and insulation material (sandwich panels: polystyrene glued to plasterboard). They have to be processed by a specialist recycler at a higher cost.
- Heavy metals content in the gypsum demolition waste

The recyclers in the mature market have the state of the art technology.

Key is the specifications of the recycled gypsum for successful re-incorporation in the manufacturing process. The manufacturer only accepts from the recyclers a quality of the recycled gypsum which enables him to re-incorporate the recycled gypsum in the manufacturing process. One part is technical requirements to ensure a high plasterboard quality and to avoid any technical problems in the manufacturing process. Another part are requirements on trace components like heavy metals to prevent overall adverse environmental or human health impacts. Heavy metals contamination from other construction materials or from mixed waste could have an impact on the heavy metal content of recycled gypsum and differ from those conventionally seen. We need to characterize the recycled gypsum versus the natural. FGD gypsum. Hence the need for testing it before re-incorporating it.

The recycling costs per ton of Gypsum based waste stemming from an external recycling facility is around 55 Euro/tone (10 Euro for transport and 45 Euro for recycling operations).

d. Re-incorporation into the manufacturing process: current practices



The largest market for recycled gypsum is incorporation into new plasterboard achievable due to the recyclability of gypsum itself. Recycled gypsum, as with virgin gypsum, can also be used for cement manufacture, road construction, as a soil improver and stabiliser or use as a replacement for clay block manufacture

The reincorporation of the production waste generated during the manufacturing process in plasterboard manufacturing is important as waste prevention is the priority within the waste hierarchy. Gypsum production waste can be simply crushed and mechanically sieved for inclusion with natural gypsum sources directly in the manufacturing plant. As the quantity of production waste is small compared to the entire input of raw material (natural and/or FGD gypsum) in many cases it is not necessary to separate paper from the gypsum core.

Re-incorporation needs further research and development when a high percentage of recycled gypsum is re-incorporated in the manufacturing process. Then the purity of gypsum becomes essential. Recycled gypsum need further grinding and generally plants are looking for specific grading (particle size). The general practice is to control the paper content amount in the recycled gypsum generally below 1%.

Higher recycling standards are needed for re-incorporation of recycled gypsum in to the plasterboard production exclusively using FGD Gypsum. Intensive sieving is then required to obtain a good grain size comparable to FGD gypsum particle size.

Consistency is closely related to both the supply volumes over time and the quality of recycled gypsum (type, grading, paper content, moisture...) .Consistent volume and quality enables a uniform reincorporation of recycled content in the final board product, effectively promoting an increase in the recycled content without damaging the manufacturing process. You can face over-supply or under-supply of plasterboard waste process which can both disrupt the re-incorporation in the manufacturing process or in case of over-supply make it impossible as the plant might not be technically capable of absorbing the recycled gypsum in that case.

Drivers for recycling gypsum waste

	Countries under study	**Most listed driver for recycling**
TARGETS COUNTRIES IN THE GTOG PROJECT	Belgium	Resource efficiency, customer's request and GPP requirements
	France	Cost reduction
	Germany	Resource efficiency
	Greece	Customer's request and cost savings
	Poland	Improvement of raw material quality
	Spain	Resource efficiency
	The Netherlands	Resource efficiency
	The UK	Industry voluntary agreement with government
OTHERS	Austria	Cost reduction and sustainability
	Italy	Customer's request and cost savings

While recycling plasterboard into alternative products, or into new plasterboard helps to divert waste from landfill, a recent life cycle analysis study (LCA) by WRAP[5], a UK government body which funds and carries out waste mitigation research, indicated that little environmental benefit is achieved through incorporating recycled gypsum into new plasterboard versus using 100% virgin gypsum material. The benefits are all less than 10% between the current product system and the product with 25% recycled gypsum for plasterboard type A (the most common plasterboard in the UK) as shown in the table below:

Table 3 Relative savings between baseline board and 25% recycled-content board

Impact Category	Unit	Savings per sheet of type A plasterboard	Savings as a % of total impacts for the baseline system
Global Warming (GWP100)	kg CO_2 eq	0.769	6%
Human Toxicity	kg 1,4-DB eq	0.09	4%
Eutrophication	kg PO_4^{3-} eq	0.00020	5%

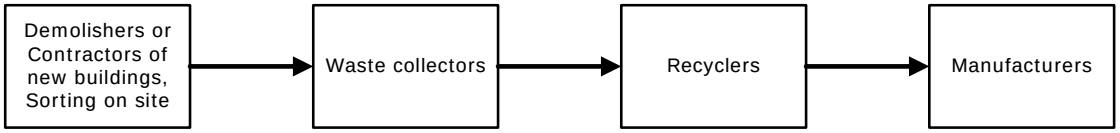
However, increased recycling rates do reduce the amount of materials going to landfill, and close the loop on materials and resource consumption, and as such is an important consideration in itself.

e. Conclusions

A strong cooperation within the supply chain is needed for effective close loop recycling. For this to happen effectively, we still face a long way to go.

Indeed, the business model differs from country to country according to the culture and environmental legislative framework of that country. However there are main characteristics which are valid for any kind of C&D waste recycling.

The C&D and Gypsum based waste recycling systems always involve more than one operator. Each operator has its own responsibility in the economic, technical and environmental efficiency of the recycling of the C&D waste stream:



Waste collectors can also be recyclers and recyclers can also organize the waste collection. Manufacturers can also be recyclers (having internal recycling facilities) and they can also collect waste. Some gypsum manufacturers have put in place take back schemes for collecting construction waste.

The efficiency of the value chain also depends on the monetary value of the recycled C&D gypsum waste: metal has infinite value and is thus recycled. Plasterboard is a commodity and has little monetary value for the waste collectors, the demolishers or the contractor.

[5] WRAP, 2008. *Technical Report: Life Cycle Assessment of Plasterboard.* Waste & Resources Action Programme

The sorting at demolition and construction sites will happen for plasterboard if:

- National authorities push for dismantling, recycling or recovering of the plasterboard waste – by giving a positive legal context and appropriate incentives even more so when the recycling market is not mature;
- other types of waste of high monetary value are recovered at the same time;
- Audit of gypsum-based waste is done prior to demolition;
- Logistics are optimized.

Otherwise, the landfill route will still be seen as the easiest and often most economically viable route.

6. Next steps

Pilot projects are being carried out in the following countries:

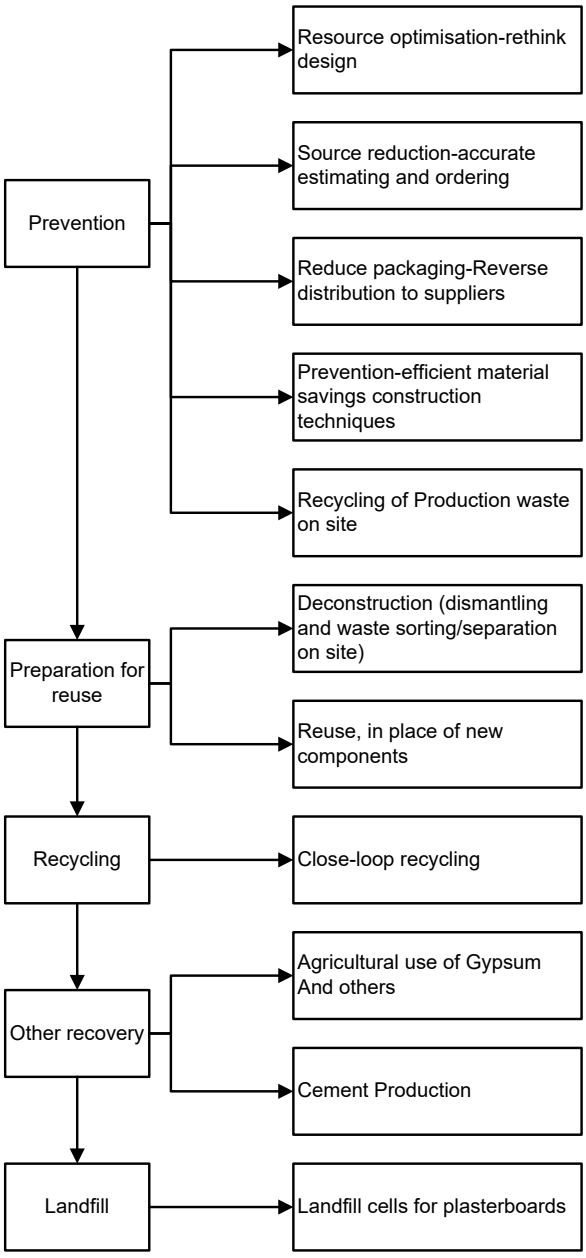
1. Belgium
2. UK
3. France (2)
4. Germany

In the above-mentioned countries, deconstruction pilot project are being carried. The plasterboard waste is being transferred to the recyclers who are process it and transfer the recycled powder to the five manufacturer's plants to be re-incorporated in the production process. The recycled gypsum powder used during the re-incorporation phase is being tested by the laboratory LOEMCO. The results of the test will be used to improve the existing Gypsum specifications.

Economic environmental and social indicators have been defined for deconstruction, recycling and re-incorporation. They are being used in the pilot projects.

At the end of the project best practices on deconstruction, recycling and re-incorporation of the recycled gypsum will be defined.

Gypsum Waste Hierarchy Model



Riechert, C.; Fischer, H.-B.

Glaskorrosion in modifizierten Calciumsulfat-Bindemittel-systemen

1 Einleitung und Problemstellung

Untersuchungen zu Glasprodukten, welche in Verbindung mit mineralischen Bindemittelsystemen zur Verbesserung spezifischer Eigenschaften eingesetzt werden, finden sich in zahlreichen Veröffentlichungen wieder. Hierbei handelt es sich vorrangig um Betrachtungen zu verschiedenen Glasfasern zur Verbesserung der Zugfestigkeit in zementären Bindemittelsystemen (hauptsächlich Beton). Da diese Fasern eine statische Funktion erfüllen, werden maßgeblich die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Glasfasern (z.B. durch Zugversuche der Filamente) infolge Alterung, chemischem Angriff etc. untersucht.

Eine andere Anwendung von Glas in Bindemittelsystemen ist der Einsatz von Mikrohohlglaskugeln (kurz: MHGK). Von besonderem Interesse ist diese Möglichkeit bei mineralischen Dämmputzsystemen.

Für die Beurteilung der Dauerhaftigkeit von MHGK ist die oben beschriebene Art der Charakterisierung nicht geeignet. Die MHGK dienen in den Dämmputzen hauptsächlich der Senkung der Wärmeleitfähigkeit, der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ist von untergeordneter Bedeutung.

Aus diesem Grund sollte für ein derzeit bearbeitetes BMBF-Projekt, welches sich der Entwicklung von Dämmputzen für den Innenbereich (auf Gips-Zement-Puzzolan (kurz: GZP)-Basis) und für Außenanwendungen (auf Kalk-Zement-Basis) widmet, eine mögliche Methodik zur Charakterisierung der Dauerhaftigkeit verschiedener Gläser in diesen Bindemittelsystemen entwickelt werden. Insbesondere für die GZP-Systeme lagen keine Erkenntnisse bezüglich der Beständigkeit vor. Im Verlauf der Hydratation der GZP-Systeme sinkt der pH-Wert weit unter den der zementären Systeme. Aus diesem Grund sollten erste Versuche zeigen, ob auch die Verwendung von MHGK auf Basis von Recyclingglas (und somit der Einsatz von kostengünstigeren Gläsern) in GZP-Bindemitteln prinzipiell denkbar ist.

Der Schwerpunkt erster Betrachtungen lag in der Ermittlung von Untersuchungsparametern, um schnell einen eventuellen, korrosiven Angriff der MHGK zu detektieren. Die Ergebnisse sollen als Grundlage für die detaillierte Versuchsplanung dienen. Um das (möglicherweise niedrigere) Korrosionspotenial der GZP-Systeme gegenüber den zementären beurteilen zu können, wurden die Versuche an verschiedenen Gläsern sowohl in GZP-Systemen als auch im Kalk-Zement-System durchgeführt.

2 Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel

Eine Möglichkeit der Verbesserung der Wasserbeständigkeit von Calciumsulfatbindemitteln ist die Zugabe von puzzolanischen und zementären Stoffen in einem streng abgestimmten Verhältnis. Dies bedingt die Bildung zusätzlicher, wasserbeständiger Hydratationsprodukte, wodurch die Dihydratkristalle in Abhängigkeit der Menge der Zusatzstoffe teilweise oder auch ganz vor der Auflösung geschützt werden. Diese Mischsysteme werden als Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel (kurz: GZP-Bindemittel) bezeichnet. Die Eigenschaften derartiger GZP-

Bindemittelkompositionen wurden bereits in mehreren Veröffentlichungen dokumentiert [1-18].

Es ist hinlänglich bekannt, dass Calciumsulfate und Zement allein aufgrund der treibend wirkenden Ettringitbildung unter Wassereinwirkung nicht raumbeständig erhärten. Eine unkontrollierte Bildung des Ettingits führt zu starken Dehnungen bis zur Zerstörung des Gefüges. Diese Schädigungen können in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen mitunter erst nach Monaten bis Jahren auftreten. Aus diesem Grund müssen die basische und die puzzolanische Komponente in Hinblick auf ihr Reaktionsvermögen gut aufeinander abgestimmt werden, so dass das GZP-System raumbeständig erhärten kann.

Dies geschieht durch die Senkung der CaO-Konzentration in der Porenlösung in Folge der puzzolanischen Reaktion auf einen unkritischen Wert, wodurch im Verlaufe der Hydratation die Voraussetzungen für die Ettringitbildung ungünstig werden [11, 15, 19].

3 Kurzer Abriss über die Struktur und die chemische Beständigkeit von Gläsern

Die 1932 von ZACHARIASEN [20] aufgestellte Netzwerkhypothese zählt heute noch zu den führenden Struktur- und Netzwerktheorien. Demnach ist die kleinste Baueinheit eines SiO_2-Glases der [SiO_4]-Tetraeder. Die kleinen Kationen sind allerdings - anders als bei kristallisierten Verbindungen - nicht symmetrisch miteinander zu einem räumlichen Netzwerk verbunden. Durch die Zugabe von großen Kationen (Netzwerkwandler) werden die Sauerstoffbrücken aufgesprengt, so dass ein räumlich ungeordnetes, unendliches Netzwerk entsteht. Nach ZACHARIASEN [20] werden die Kationen in drei unterschiedliche Wirkungsgruppen unterteilt. Der häufigste **Netzwerkbildner** von Glas ist SiO_2, aber auch B_2O_3, P_2O_5, GeO_2 und BeF_2 können Gläser bilden [21]. Zur Reduzierung des Schmelzpunktes können Flussmittel oder auch **Netzwerkwandler** wie Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Barium beigegeben werden. **Zwischenoxide** wie Magnesium oder Aluminium nehmen eine Mittelstellung ein und können das Glasnetzwerk verfestigen oder als Netzwerkwandler das Glasgerüst auflockern, ohne selbstständig ein Glas bilden zu können [22].

Die Beständigkeit der Gläser ist von der Struktur und der chemischen Zusammensetzung des Glases sowie des angreifenden Mediums einerseits sowie der Temperatur und Einwirkungsdauer andererseits abhängig. Beim Lösungsverhalten kann grundlegend zwischen Auslaugung und Netzwerkauflösung unterschieden werden [21; 24, 25]. Während der Prozess der Auslaugung (Austausch von Alkaliionen (Na^+, K^+) mit H^+-Ionen an der Glasoberfläche) vorrangig in Medien mit einem pH-Wert ≤ 9 [26] dominiert und generell sehr langsam abläuft, findet die Netzwerkauflösung im stark alkalischen Bereich statt.

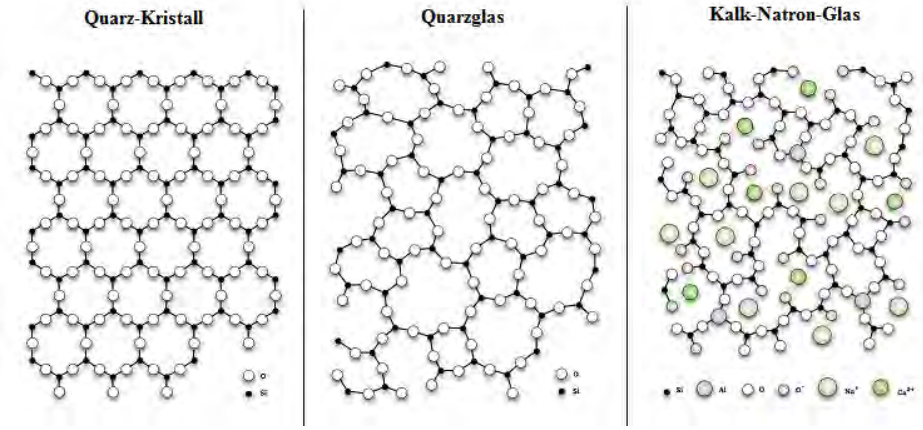


Abbildung 1: Quarz-Kristall: Kristalline SiO_4-Tetraederstruktur, Quarzglas: Amorphe SiO_4-Tetraederstruktur, Struktur eines Kalk-Natron-Glases [23]

Bei pH-Werten über 10 erfolgt bei nahezu allen Gläsern ein zunehmender Angriff, bei dem sowohl Netzwerkbildner (z.B. SiO_2) als auch –wandler (Na, K) lösliche Verbindungen bilden. Hierbei wird demnach nicht nur die Oberfläche ausgelaugt, sondern das Glas gleichmäßig durch die Zerstörung des Gerüstes abgetragen [27].

4 Versuchsdurchführung

Für die Entwicklung der Dämmputze sollten verschiedene Basisputzmischungen der Firma Franken Maxit als Ausgangsrezepturen dienen. Hierbei handelt für den **A**ußen**d**ämm**p**utz (ADP) um einen Kalk-Zementputz sowie einen GZP-Putz für den geplanten **I**nnen**d**ämm**p**utz (IDP). Beide Putze gehören zur Produktpalette von Franken Maxit. Für die Untersuchungen wurde allerdings ausschließlich das Bindemittel inklusive der zur Verarbeitung notwendigen Zusatzmittel ohne Gesteinskörnung verwendet.

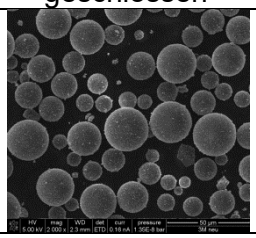
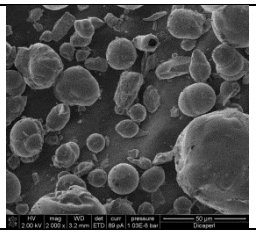
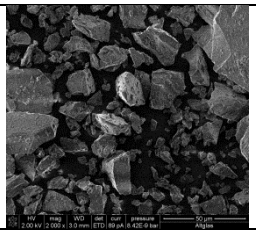
Von diesen Compounds wurden Aufschlämmungen hergestellt. Die Compounds wurden im Masseverhältnis 1:5 mit destilliertem Wasser gemischt und luftdicht verschlossen bis zum in Tabelle 1 angegebenen Zeitpunkt gelagert. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung filtriert und diente als „Korrosionslösung“ für die weiteren Betrachtungen. Die chemische Zusammensetzung kann ebenfalls Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Lagerungsart bis zur Filtration und chemische Zusammensetzung der Lösungen nach der Lagerung

Lösung	Lagerungs-dauer und -temperatur	pH-Wert	Si^{4+} [mmol/l]	Al^{3+} [mmol/l]	Ca^{2+} [mmol/l]	Na^{+} [mmol/l]	K [mmol/l]$^{+}$	S^{2-} [mmol/l]
IDP 1	3 d bei 20°C	12,6	0,3	0,03	51	1	4	31
IDP 3	28 d bei 40°C	11,8	0,4	0,02	15	10	10	22
ADP	3 d bei 20°C	12,8	0,3	0,1	20	36	13	13

Die Lagerungsdauer und –temperatur für die IDP 1 wurde gewählt, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert im GZP-System recht hoch ist und die Wiederholbarkeit (chemische Zusammensetzung der Korrosionslösungen) für weitere Versuche deutlich günstiger ist als zu früheren Zeitpunkten. Die ADP-Lösung diente Vergleichszwecken, da zu vermuten war, dass diese die Gläser stärker angreift. Die Lagerung der IDP 3-Lösung sollte die Hydratation des GZP-Systems beschleunigen, um das abnehmende Korrosionspotential in diesem Bindemittel im Verlauf der Hydratation (aufgrund des sinkenden pH-Werten) zu simulieren.

Tabelle 2: Charakterisierung der verwendeten Gläser

	3M-neu	*Time Out Glass Bubbles (TOGB)*	*Altglas (AG)*
SiO_2 [%]	74,0	75,4	72,9
Al_2O_3 [%]	0,3	12,4	1,5
Fe_2O_3 [%]	0,1	0,5	0,1
CaO [%]	14,1	0,5	10,3
MgO [%]	0,3	0,1	2,0
K_2O [%]	0,01	4,5	0,06
Na_2O [%]	5,4	3,3	12,1
B_2O_3 [%]	2,1	-	-
Laugenbeständigkeit	gut	gut	gut
Glasart	Alkali-Borosilikat	Alumosilikat	Alkalisilikat
pH-Wert [-]	9,94	6,11	11,20
Dichte [g/cm^3]	0,46	2,30	2,50
BET- Oberfläche [m^2/g]	1,30	2,32	0,43
mittlere Korngröße [µm]	19	51	47
Wanddicke [µm]	0,72	k.A.	-
Schlichte	ja	nein	nein
Morphologie	perfekte Kugelform, geschlossen 	kugelig, teils offen 	scharfkantig mit Oberflächendefekten 

Es wurden 3 Gläser bzw. MHGK untersucht, welche sich deutlich sowohl im Hinblick auf die Zusammensetzung als auch bezüglich der Morphologie unterscheiden (vgl. Tabelle 2). Hierbei wurden zum einen die für die zu konzipierenden Dämmputze favorisierten MHGK von 3M in das Versuchsprogramm aufgenommen. Zum anderen wurde ein Altglas in der Scheibenschwingmühle fein aufgemahlen und ebenfalls untersucht. Dies diente der Eruierung auf prinzipieller Eignung von Recyclinggläsern für den Einsatz in den untersuchten Bindemittelsystemen, da im Rahmen des Projektes auch die Herstellung von MHGK auf Basis von Recyclinggläsern geplant ist. Zu

Vergleichszwecken wurden Hohlglaskugeln (TOGB) mit einer anderen chemischen Zusammensetzung in die Untersuchungen einbezogen.

Insbesondere sollte geprüft werden, ob eine Kombination von Partikelgrößenanalyse, chemischen sowie mikroskopischen Untersuchungen für die Ermittlung geeigneter Parameter genutzt werden kann. Hierbei wurden sowohl Einlagerungsdauer, -art als auch –temperatur variiert. Die Untersuchungsdauern wurden vorerst kurz (14 Tage) gewählt, da eine Methodik gefunden werden sollte, welche innerhalb kurzer Zeit eine grobe Voreinschätzung zulässt. Zudem stand eine praxisnahe Versuchsanordnung mit praxisüblichen Bindemittelzusammensetzungen im Vordergrund. Die Bedingungen wurden daher derart gewählt, dass zwar die eventuelle Korrosion möglichst beschleunigt wird, aber der Schädigungsmechanismus erhalten bleibt. Aus diesem Grund wurden Korrosionslösungen gewählt, welche dem tatsächlichen (späteren) Einsatz der Gläser bezüglich Schädigungspotential auch entsprechen.

5 Ergebnisse

Die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen wurden in die beschriebenen Korrosionslösungen für 14 Tage bei unterschiedlichen Temperaturen und Einwirkungsarten eingelagert. Es wurden jeweils 4 g der Glasproben in 100 ml Korrosionslösung gegeben und luftdicht in Polypropylenbehältern verschlossen. Bei einem Teil der Proben erfolgte die Lagerung ruhend sowohl bei 20 °C als auch bei 60 °C. Der andere Teil wurde mittels Magnetrührer bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von 250 U/min permanent umgewälzt (auch bei 20 °C bzw. 60 °C). Nach dem Ende der Messdauer wurde die Lösung filtriert, das Filtrat chemisch analysiert und der Filterrückstand bei 40 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Im Anschluss wurde dieser durch ein 160 µm-Sieb gestrichen, die Partikelgrößenverteilung bestimmt und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

In Abbildung 2 ist die Siliciumionenkonzentration in Abhängigkeit der Lagerungsart und –temperatur für die unterschiedlichen Gläser aufgetragen. Da im alkalischen Milieu das Glasnetzwerk sukzessive aufgelöst wird (vgl. Abschnitt 3) und die Ausgangsgehalte der Gläser in Bezug auf den Siliciumgehalt komparabel sind (72,9-75,4 %) sollten die Änderungen dieser Konzentrationen erste Anhaltspunkte liefern, um die Gläser relativ zueinander und in Hinblick auf die Bindemittelzusammensetzung vergleichen zu können. Bei der Bewertung ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich die BET-Oberflächen deutlich voneinander unterscheiden. Diese ist bei den TOGB mit 2,32 m²/g am höchsten, während die der 3M-MHGK lediglich rund halb so groß und die des Altglases etwa 1/5 beträgt. Zudem stellte sich im Verlauf der Untersuchungen heraus, dass die 3M-MHGK mit ca. 1 M.-% feinem Silikastaub überzogen sind, um einer Agglomeration bei Lagerung und Transport entgegenzuwirken. Der Einfluss dieses Überzugs müssen noch untersucht werden und erschweren die Interpretation.

Gut erkennbar ist, dass die Siliciumionenkonzentrationen in der Lösung mit zunehmender Temperatur mitunter sehr stark ansteigen und eine kontinuierlich Durchmischung gegenüber der ruhenden Lagerung ebenfalls eine Zunahme bewirkt. Besonders hoch ist der Anstieg bei der ADP-Lösung (Kalk-Zement-Basis).

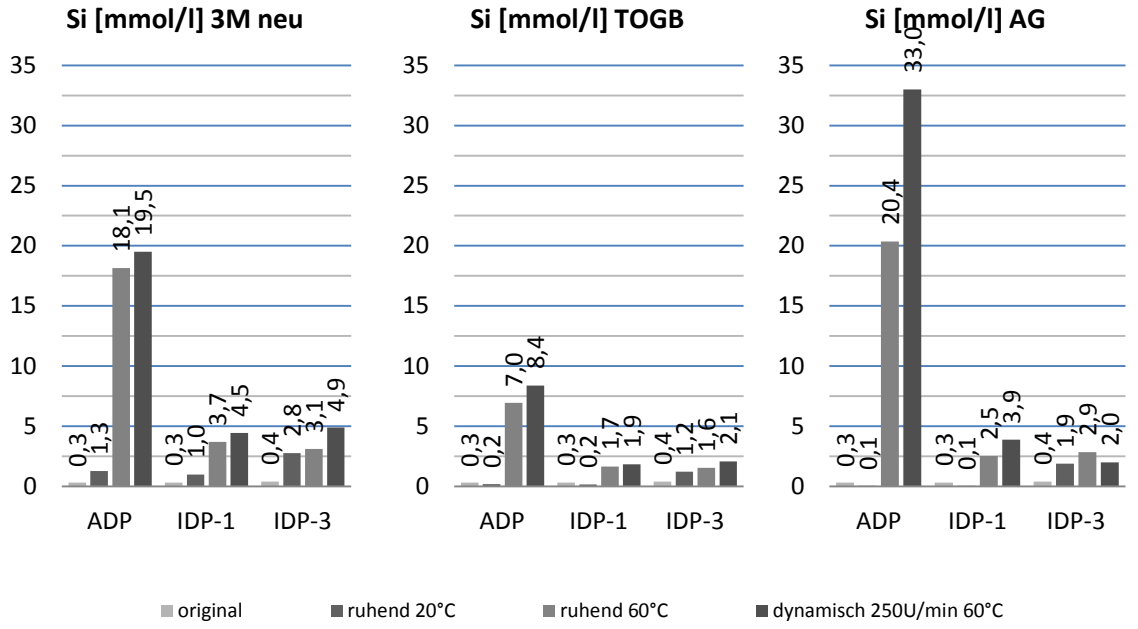


Abbildung 2: Siliciumionenkonzentration [mmol/l]der Korrosionslösungen in Abhängigkeit der Lagerungsart und –temperatur (original=Ausgangskonzentration)

Bei den Proben in den IDP-Lösungen ist die Zunahme der Siliciumionenkonzentration gegenüber denen in der ADP-Lösung bei allen Gläsern deutlich geringer. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass das Korrosionspotential in den IDP-Lösung geringer ausfällt.

Bezüglich der Unterscheidung der Gläser untereinander ist festzustellen, dass bei allen bei Raumtemperatur gelagerten Proben kaum eine Veränderung der Konzentration zu beobachten ist. Allerdings differiert das Verhalten der Gläser bezüglich der Art der Korrosionslösung. Der Anstieg ist bei den TOGB bei allen Lösungen unabhängig von Lagerungsart und –temperatur am geringsten, obwohl diese die größte der Reaktion zur Verfügung stehende Fläche aufweisen. Die 3M-MHGK zeigen bei 60 °C und ADP-Lösung die zweithöchste Zunahme und bei der Altglasprobe steigt die Konzentration am stärksten. Bei den IDP-Lösungen bewirken die 3M-MHGK einen geringfügig höheren Konzentrationsanstieg gegenüber dem Altglas. Zu bedenken ist allerdings, dass die BET-Oberfläche rund das Dreifache beträgt.

Abbildung 3: zerstörte 3M-MHGK nach Untersuchungsende bei Umwälzung der Lösung mittels Magnetrührer

Ferner wurde bei den mikroskopischen Untersuchungen festgestellt, dass das Durchmischen mittels Magnetrührer zum Teil zu einer starken Beschädigung der MHGK führt. Hierdurch wird die der Glaskorrosion zur Verfügung stehende Oberfläche stark erhöht, so dass die Ergebnisse unter diesem Aspekt zu betrachten sind. Zudem ist eine Auswertung der Partikelgrößenverteilung, um eine eventuelle Auflösung der Feinstanteile zu detektieren, nicht mehr zielführend.

Da die Veränderungen der chemischen Zusammensetzungen bei 60 °C am deutlichsten unterscheiden und die ruhende Lagerung keine mechanische Beanspruchung der Gläser bedingt, sollen an dieser Lagerungsart die weiteren Ergebnisse dargestellt werden. In Abbildung 4 sind die Änderungen des pH-Wertes sowie die der Natrium- und Calciumionenkonzentrationen für die untersuchten Gläser aufgetragen. Auffällig ist, dass der pH-Wert aller Lösungen bei den 3M-MHGK im Vergleich zu den anderen Gläsern am stärksten sinkt und bei den IDP-1-Lösungen die größte Abnahme in Bezug auf den Ausgangswert zu verzeichnen ist.

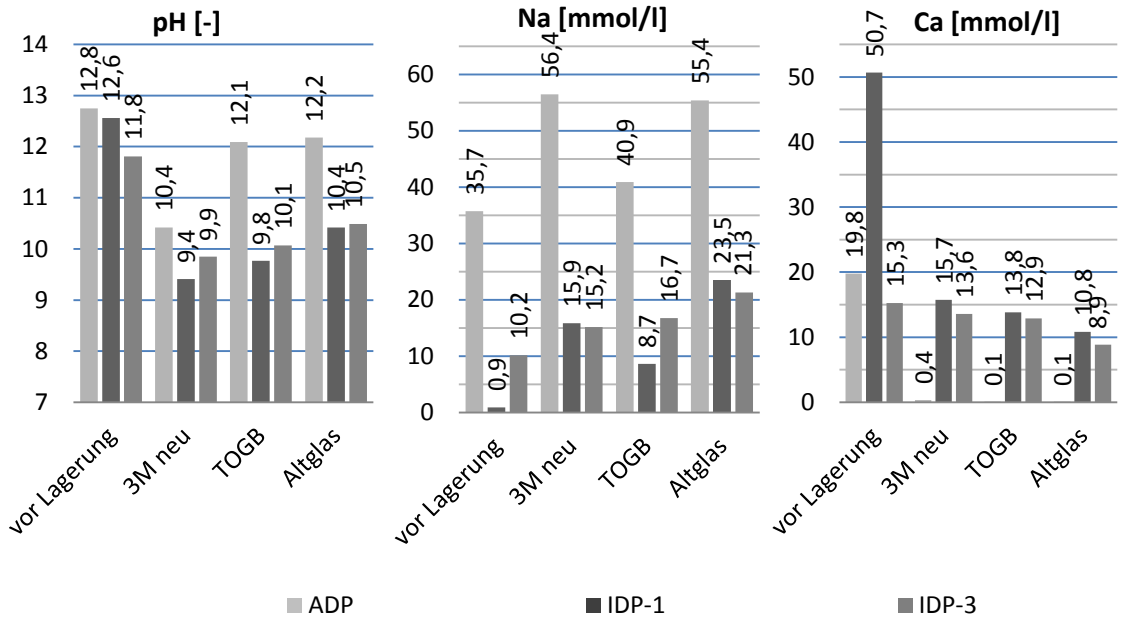


Abbildung 4: Auswahl zu den chemischen Zusammensetzungen der unterschiedlichen nach 14tägiger, ruhender Lagerung bei 60°C

Die Natriumionenkonzentration (→Netzwerkwandler) steigt hingegen in den Lösungen bei allen Gläsern an und deutet somit auch auf eine Glaskorrosion hin. Bis auf die ADP-Lösung – hier ist die Natriumionenkonzentration der 3M-MHGK geringfügig höher – ist die Zunahme bei der Altglasprobe am stärksten. Die niedrigste Konzentrationserhöhung ist bei den TOGB zu beobachten. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass das Altglas auch über den höchsten Natriumgehalt (12,1 % gegenüber 5,4 % bei 3M und 3,1 % bei den TOGB) verfügt. Die Calciumionenkonzentration sinkt in allen Proben unter die Werte vor der Lagerung. Bei den ADP-Proben ist nach der Lagerung fast das gesamte Calcium aufgebraucht. Auch bei den Gläsern, welche in der IDP-1-Lösung gelagert wurden, ist die Abnahme sehr ausgeprägt. Demgegenüber reduziert sich der Calciumgehalt in den IDP-3-Lösungen bei allen Gläsern deutlich

weniger, hier ist – relativ betrachtet – eine geringe Abnahme bei allen Gläsern zu beobachten.

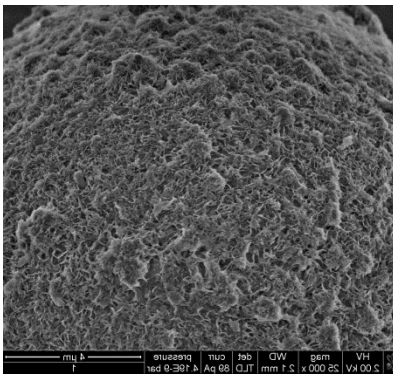


Abbildung 5: ADP 3M neu Lagerung ruhend bei 60 °C

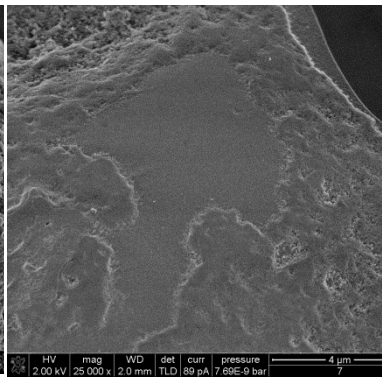


Abbildung 6: ADP TOGB Lagerung ruhend bei 60 °C

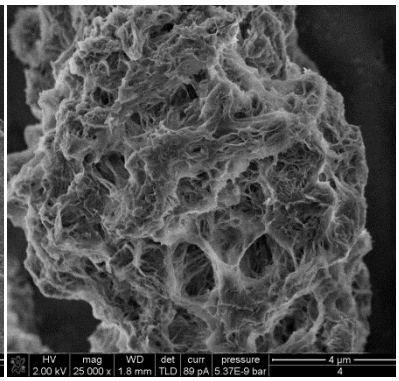


Abbildung 7: ADP Altglas Lagerung ruhend bei 60 °C

Um die Änderungen der chemischen Zusammensetzung interpretieren zu können, sind die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu berücksichtigen. In Abbildung 8 – Abbildung 10 sind die Oberflächen der untersuchten Gläser nach ruhender Lagerung bei 60 °C zu sehen. Die Oberfläche der 3M-MHGK sowie die des Altglases sind sehr stark mit C-S-H-Phasen bewachsen, weniger ausgeprägt sind die Aufwachsungen bei den TOGB. Bei letzteren kann eine oberflächliche Aufrauhung und Kantenrundung beobachtet werden, so dass hier der korrosive Angriff bildlich ersichtlich ist. Bei den 3M-MGHK und bei dem Altglas ist die Glaskorrosion aufgrund der Phasenbildungen auf der Oberfläche nicht sichtbar, aber in Hinblick auf die Änderungen der chemischen Zusammensetzung und der C-S-H-Phasenbildung nachweisbar. Durch den alkalischen Angriff werden die Netzwerkwandler aus dem Glas gelöst, so dass deren Konzentrationen steigen.

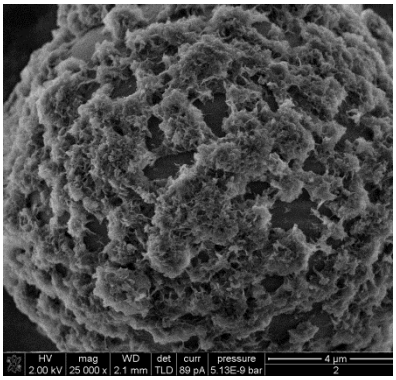


Abbildung 8: IDP-1 3M neu Lagerung ruhend bei 60 °C

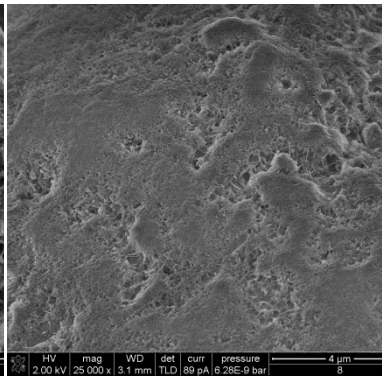


Abbildung 9: IDP-1 TOGB Lagerung ruhend bei 60 °C

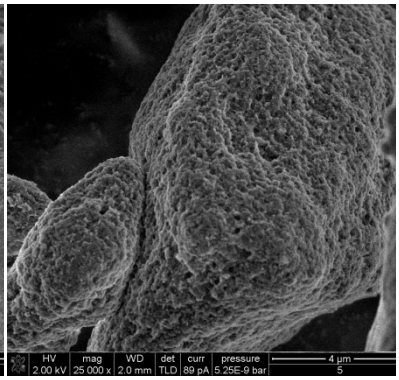


Abbildung 10: IDP-1 Altglas Lagerung ruhend bei 60 °C

Exemplarisch wurde nur die Natriumkonzentration dargestellt, da die 3M-MHGK und das Altglas kaum Kalium enthalten. Zudem werden auch die Si-O-Si-Brücken aufgespalten, so dass das „Silikat“ in Lösung geht und dessen Konzentration ebenfalls steigt. Gleichzeitig wird ein Teil des frei werdenden Siliciums in Form von C-S-H-

Phasen gebunden, da ebenfalls Calciumionen (sowohl aus der Lösung als auch aus dem Glas selbst) in der Lösung vorliegen. Hierbei werden die Calciumionen aufgebraucht und der pH-Wert sinkt.Bei den IDP-1-Lösungen (vgl. Abbildung 8 – Abbildung 10) ist ebenfalls eine C-S-H-Phasenbildung auf der Oberfläche zu beobachten, allerdings insgesamt bei allen Glasproben nicht derart ausgeprägt wie bei den ADP-Lösungen. Die Aufwachsungen sind teils lückig, die Oberflächen nicht komplett umhüllt wie bei den ADP-Proben. Dies kann unter anderem damit gegründet werden, dass zum einen das Angriffspotential in der IDP-1-Lösung aufgrund des niedrigeren pH-Wertes geringer ist und zum anderen die C-S-H-Phasenbildung schneller zum erliegen kommt. Die deutlich niedrigere Siliciumkonzentration in den IDP-Lösungen gegenüber der ADP-Lösung nach der Einlagerung weist darauf hin. Darüber hinaus ist die Morphologie der C-S-H-Phasen gegenüber denen aus den ADP-Proben verändert.

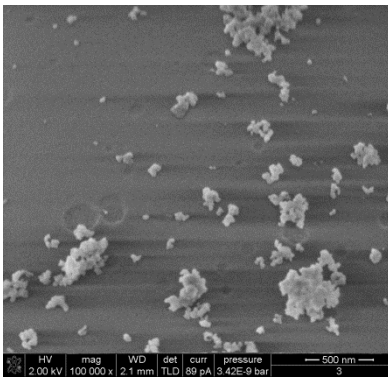


Abbildung 11: IDP-3 3M neu Lagerung ruhend bei 60°C

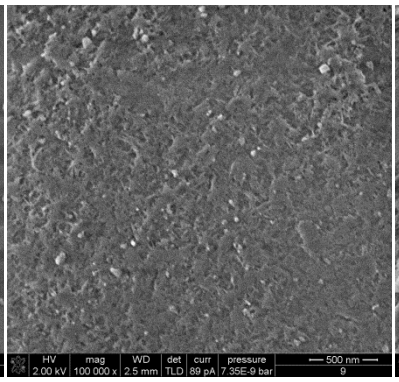


Abbildung 12: IDP-3 TOGB Lagerung ruhend bei 60°C

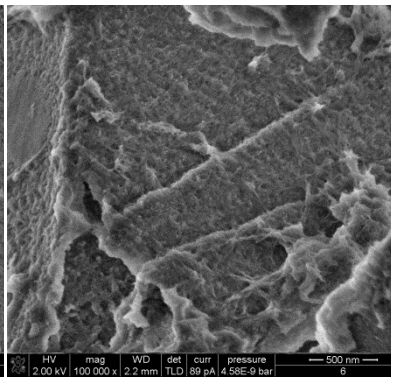


Abbildung 13: IDP-3 Altglas Lagerung ruhend bei 60°C

In den IDP-3-Lösungen war die C-S-H-Phasenbildung, welche mitunter erst bei stärkerer Vergrößerung sichtbar wurde, gegenüber IDP-1 nochmals reduziert. Bei den 3M-MHGK konnten lediglich vereinzelt C-S-H-Phasen gefunden werden, wodurch eine visuelle Begutachtung der Oberfläche möglich war. Diese zeigte vereinzelt kreisrunde Einkerbungen sowie anhaftende Agglomerate. Sowohl die Oberfläche des

TOGB als auch die des Altglases sind mit C-S-H-Phasen bedeckt, wobei die Ausprägung beim Altglas stärker ist.

In Abbildung 14 ist die Partikelgrößenverteilung vor und nach ruhender Einlagerung bei 60 °C der untersuchten Gläser zu sehen. Hier zeigte sich, dass lediglich bei den Altglasproben (und auch nur bei 60 °C) eine messbare Verringerung der Feinanteile zu beobachten war. Diese konnte zwar in allen Lösungen beobachtet werden, eine Wertung ist allerdings aufgrund der sehr ähnlichen Verläufe nicht möglich. Für die TOGB und 3M-MHGK ist diese Methode (im Untersuchungszeitraum) nicht geeignet, da diese zum einen ein sehr enges Kornband im relativ groben Bereich aufweisen und zum anderen eine (komplette) Auflösung dieser großen Partikel auch in den mikroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen werden kann.

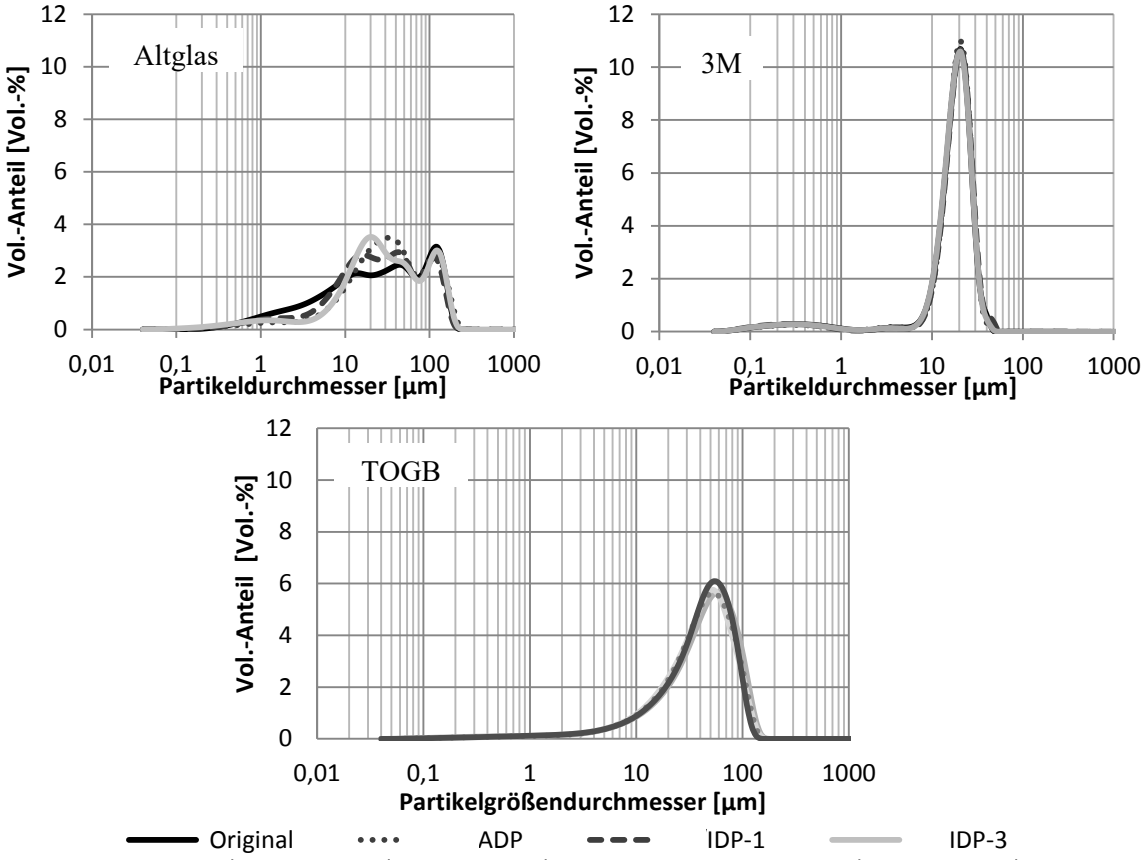


Abbildung 14: Partikelgrößenverteilung vor und nach ruhender Einlagerung bei 60 °C

Um einen Bezug zur Dauerhaftigkeit der Gläser im Mörtel mit den gefundenen Ergebnissen herzustellen, wurden mit den 3M-MHGK Mörtelproben hergestellt und in Anlehnung an den SIC-Test (DIN EN 14649: 2005) überprüft. Da das Korrosionspotential bei dem ADP am höchsten erscheint, wurde hier exemplarisch an diesem ein Versuch durchgeführt. Beim SIC-Test werden die Mörtelproben (3M-Anteil=10 % bez. auf das Bindemittel, hergestellt nach DIN EN 196-1, Vorlagerung 48 Stunden bei 20 °C und 95 % Luftfeuchte) für 96 Stunden bei 80 °C in entionisiertem Wasser gelagert. Im Anschluss werden diese im 20 °C warmen Wasserbad abgekühlt und elektronenmikroskopisch untersucht. Diese Lagerungsart soll in etwa einer einjährigen, freien Bewitterung im deutschem Klima entsprechen. Es zeigte sich, dass die MHGK gut in die Bindemittelmatrix eingebettet sind (vgl. Abbildung 15). Die Grenzschicht zwischen Mörtel und MHGK scheint angelöst, dennoch sind MHGK und Mörtel klar voneinander zu unterscheiden. Die Messung der Wandungsstärke an verschiedenen Stellen ergab 0,7 µm und entspricht demnach der der vom Hersteller angegebenen der unbehandelten MHGK. Zwar ist die Messung dieser geringen Dicken fehlerbehaftet, die MHGK sind aber optisch sehr gut vom Mörtel unterscheidbar. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die MHGK bei dieser Art der Exposition chemisch beständig sind. Die mechanische Stabilität (im Mischprozess) muss noch untersucht werden. Die in der Abbildung 15 offensichtlich gebrochenen MHGK sind hauptsächlich durch die Präparation für die Mikroskopie entstanden, da diese im Inneren keine Hydratationsprodukte aufweisen.

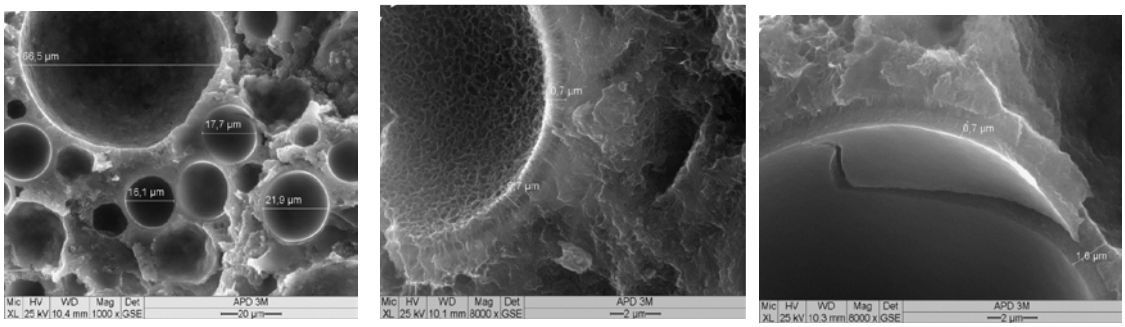


Abbildung 15: ADP-Mörtel mit 10 % 3M-MHGK nach SIC-Test

6 Zusammenfassung

Die bislang durchgeführten Untersuchungen ermöglichen lediglich eine relative Wertung. Für eine schnelle Beurteilung sind die Untersuchungen bei 60 °C besser geeignet, da die Ergebnisse sowohl in Hinblick auf die Korrosionslösungen als auch zwischen den Gläsern stärker differieren. Die Messung der Siliciumkonzentrationen erscheint prinzipiell geeignet für einen Vergleich zwischen den einzelnen Lösungen. Hierbei zeigte sich, dass die IDP-Lösungen – auch unter Berücksichtigung der mikroskopischen Untersuchungen – ein geringeres Korrosionspotential aufweisen als die ADP-Lösung. Bezüglich der Gegenüberstellung der einzelnen Gläser ist eine exakte hierarische Unterteilung in der untersuchten Form schwierig. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen BET-Oberflächen erscheinen bei den ADP-Lösungen die TOGB, gefolgt von den 3M-MHGK am beständigsten. Eine genaue Einordnung der 3M-MHGK ist ohne gewisse Unsicherheit nicht möglich, da diese über ein Coating mit Silikastaub verfügen, welches die Siliciumionenkonzentration steigen lässt, ohne mit einer Netzwerkauflösung des Glases in Verbindung zu stehen. Hier müssen noch Untersuchungen ohne Coating durchgeführt werden. Darüber hinaus erscheint es sinnvoll, die Proben bezüglich der zu prüfenden Oberfläche zu normieren. Dies kann z.B. durch die Berücksichtigung der BET-Oberfläche bei der Zugabe der Gläser in die Korrosionslösungen erfolgen (x m² je ml Korrosionslösung). Auf diese Weise könnten die Konzentrationsänderungen besser interpretiert werden. Zudem sollten die Konzentrationen im zeitlichen Verlauf untersucht werden. Hierdurch könnte festgestellt werden, wie schnell sich die Konzentrationen ändern oder ob die Korrosion abklingt, z.B. durch eine diffusionshemmende Schicht aus C-S-H-Phasen.
Zudem ist es denkbar, die Untersuchungen nicht in filtrierten Lösungen durchzuführen, sondern den Bodenkörper in die Versuche einzubeziehen. Die chemischen Untersuchungen zeigten, dass sich der pH-Wert zu Versuchsende mitunter nur noch im leicht alkalischen Bereich befindet, so dass das Korrosionspotential nur noch gering ausgeprägt ist. Durch einen Bindemittelbodenkörper könnten hier weitere relevante Ionen nachgelöst werden (insbesondere Hydroxid- aber auch Calciumionen), so dass die Glaskorrosion nicht aufgrund eines Mangels stoppt.

Die mikroskopischen Untersuchungen sind für die qualitative Beurteilung sowie zur Detektion von Phasenbildungen auf der Oberfläche hilfreich. Durch die C-S-H-Phasenbildung kann allerdings die tatsächliche Glasoberfläche nicht beurteilt werden. Hier sollte für weitere Untersuchungen nach Möglichkeiten gesucht werden, die

Grenzfläche zwischen Aufwachsungen und Glasoberfläche begutachten zu können, z.B. durch Brechen der MHGK/Glaspartikel zu Versuchsende.

Eine Beurteilung einer realen Beständigkeit der Gläser muss allerdings durch Langzeituntersuchungen – vorzugsweise in Mörtelsystemen – untersucht werden. Wie bei dem Vorversuch (SIC-Test) ersichtlich, erscheinen elektronenmikroskopische Untersuchungen hierfür gut geeignet. Die MHGK können deutlich von der Mörtelmatrix unterschieden werden, so dass eine eventuelle An –bzw. Auflösung visuell gut abgeschätzt werden kann.

Die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie ist nicht zielführend. Die Abweichungen, wenn überhaupt vorhanden, liegen hauptsächlich in der Fehlertoleranz des Verfahrens.

7 Literatur

[1] Colak, A.: The long-term durability performance of gypsum-Portland cement-natural pozzolan blends. Cement and Concrete Research, 2002. 32(1): p. 109-115.

[2] Escalante-Garcia, J.I., et al.: Fluorgypsum binders with OPC and PFA additions, strength and reactivity as a function of component proportioning and temperature. Cement and Concrete Composites, 2008. 30(2): p. 88-96.

[3] Fietsch, G. and Ramdohr, H.: Magerungfähiger Spezialgipsbinder erhöhter Naßfestigkeit. Baustoffindustrie, 1989(2): p. 50-54.

[4] Hong, S.-S., et al.: Mechanical strength enhancement of lower hydraulicity cementitious solid wastes using anhydrite and pozzolanic materials. Cement and Concrete Research, 1999. 29(2): p. 215-221.

[5] Hu, S., Guan, X., and Ding, Q.: Research on optimizing components of microfine high-performance composite cementitious materials. Cement and Concrete Research, 2002. 32(12): p. 1871-1875.

[6] Kovler, K.: Setting and Hardening of Gypsum-Portland Cement-Silica Fume Blends, Part 2: Early Strength, DTA, XRD, and SEM Observations. Cement and Concrete Research, 1998. 28(4): p. 523-531.

[7] Kovler, K.: Setting and Hardening of Gypsum-Portland Cement-Silica Fume Blends, Part 1: Temperature and Setting Expansion. Cement and Concrete Research, 1998. 28(3): p. 423-437.

[8] Singh, M. and Garg, M.: Phosphogypsum -- Fly ash cementitious binder -- Its hydration and strength development. Cement and Concrete Research, 1995. 25(4): p. 752-758.

[9] Singh, M. and Garg, M.: Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder: (Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und der Porosität von wasserbeständigem Gipsbindemitteln). Cement and Concrete Research, 1996. 26(3): p. 449-456.

[10] Singh, M. and Garg, M.: Durability of cementing binders based on fly ash and other wastes. Construction and Building Materials, 2007. 21(11): p. 2012-2016.

[11] Wegner, W.-D. and Röher, H.-J.: Gips-Zement-Puzzolan-Baustoffe (GZP). Baustoffindustrie, 1975(1 (Februar)): p. 25-28.

[12] Yan, P., et al.: Microstructure and properties of the binder of fly ash-fluorogypsum-Portland cement. Cement and Concrete Research, 1999. 29(3): p. 349-354.

[13] Yan, P. and You, Y.: Studies on the Binder of Fly Ash-Fluorgypsum-Cement. Cement and Concrete Research, 1998. 28(1): p. 135-140.

[14] Hose, H.: Gips für wasserfeste Produkte, 1982, Forschungsbericht Badcock - BSH AG - Bad Hersfeld; Bundesministerium für Forschung und Technologie.

[15] Röher, H.J.: Gips-Zement-Puzzolan-Baustoffe, DDR, B., Editor 1974: Berlin.

[16] Arens, P.: Untersuchung und Entwicklung von Gipsmörteln für den Außenbereich unter besonderer Berücksichtigung der Wasserresistenz. Fachbereich 8, Universität-Gesamthochschule Siegen, 2002.

[17] Jakobsmeier, L.: Reaktivität und Wechselwirkungen siliciumorganischer Verbindungen in einer CaSO4•2 H2O-Matrix. TU München, 2000.

[18] Pflug, C.: Entwicklung eines Putzsystems auf Calciumsulfatbasis mit erhöhter Wasserresistenz. F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2008.

[19] Volženskij, A.V.: Charakter i rol' izemenij v obemach tverdych faz pri tverdenij vjažuščich i betonov: Der Charakter und die Rolle von Veränderungen in der Volumina der festen Phasen bei der Erhärtung von Bindemitteln und Betonen. Beton i železobeton, 1969. 15(3): p. 16-20.

[20] Zachariasen, W. H.: Die Struktur der Gläser. In: Glastechnische Berichte 11 (1933), S. 120–123.

[21] Scheffler, C.: Zur Beurteilung von AR-Glasfasern in alkalischer Umgebung. Dissertation. Technische Universität Dresden, Dresden 2009.

[22] Vogel, W.: Glaschemie. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag 1992.

[23] OverUnity.de: Avionplattform - Teilnachbau der fliegenden Grebnikov's Plattform. http://www.overunity.de/768/avionplattform-teilnachbau-der-fliegenden-grebnikovs-plattform/180/, Zugriff am 26.08.2014.

[24] Niecke, A.: Experimentelle Untersuchungen zum Korrosions- und Auflösungsverhalten von künstlichen Mineralfasern in wäßriger Lösung. Dissertation. RWTH Aachen, Aachen 2000.

[25] Wällisch, A.: Untersuchungen zur Beständigkeit von Glasfasern in Hochleistungsbetonen. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 2006.

[26] Dunken, H. H.: Physikalische Chemie der Glasoberflächen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1981.

[27] [Praktikumsanleitung „Chemische Beständigkeit von Gläsern: Bestimmung der hydrolytischen Klasse nach DIN/ISO 719“ aus http://www.personal.uni-jena.de/~cim/ChemischeBestaendigkeit.pdf vom 15.06.2015)

Autoren

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
Dipl.-Ing Christin Riechert

Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde

D – 99421 Weimar
E-Mail: hans-bertram.fischer@uni-weimar.de

christin.riechert@uni-weimar.de

Lenz D, Knoerr W, Koelbig S, Fischer H-B, Kothe U.

Alternative set retarders for gypsum spray plaster: Replacement of (L)-tartaric acid by set retarders based on sodium gluconate and glucono-delta-lactone – results from lab and applications tests

1. Introduction

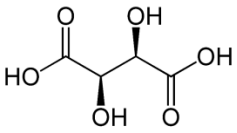
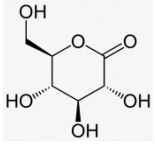
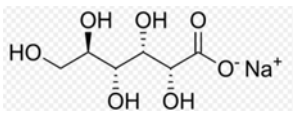
It is well known that tartaric acid is a very efficient set retarder for gypsum spray plaster[1]. However, only the L-form exhibits the high performance that is required to enhance the workability of the plaster. The high price and dramatic price fluctuations associated with tartaric acid mean that there is great interest in the gypsum industry in alternative, economical but proven set retarder solutions.
This study focuses on partial or full substitution of natural tartaric acid with gluconates in gypsum spray plaster.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The following retarders were used in the study: tartaric acid, glucono-delta-lactone, and sodium gluconate.

Table 1: Additives used as set retarders[2]

ADDITIVE	STRUCTURAL FORMULA	COMPOSITION
(L)-Tartaric acid (TA), micronized (< 63 μm)		$C_4H_6O_6$ 150.08 g mol^{-1} pKa$_1$ = 2.98; pKa$_2$ = 4.34
Glucono-delta-lactone (GdL), micronized (< 63 μm)		$C_6H_{10}O_6$ 178.14 g mol^{-1}
Sodium gluconate (SG), micronized (< 63 μm) and powder (< 300 μm)		$C_6H_{11}NaO_7$ 218.14 g mol^{-1}

The basic gypsum spray plaster formulation was derived from a commercial spray plaster product from which the retarder component was removed (Table 2).

Table 2: Basic gypsum spray plaster formulation

#	***COMPOUND***	***CONCENTRATION (W/W)***
1	Hemihydrate gypsum	30–40
2	Multiphase gypsum	30–40
3	Lime hydrate	1–5
4	Crushed limestone 0–1 mm	10–20
5	Perlite 0–1 mm (lightweight)	2–5
6	Air-entraining agent	0.02–0.05
7	Set retarder	Variable (0.10–0.20%)
8	Starch ether	0.01–0.05
9	Methylcellulose	0.2–0.5
	Total	**100%**

.

2.2. Experimental procedure

2.2.1. Methods:

A. Ultrasound velocity measurement[3]
The ultrasonic velocity (longitudinal) was measured using the ultrasonic tester IP-8 from UltraTest GmbH, Germany.

Sample preparation:
300 g gypsum plaster + 186 g deionised water; l/s = 0.62,
60 seconds mixing, plaster filled into test cell, compacting 20 s at amplitude of 1.00.

B. Vicat Dettki method[4]

The Vicat conus method according to EN13279-2 was used to determine the beginning and end (internal test method) of the hardening of the gypsum plaster sample. Test interval was every 30 min from the sample preparation.

Sample preparation:
300 g gypsum plaster + 186 g deionised water; l/s = 0.62.
Gypsum plaster was mixed with water and mixed for 60 seconds using a hand mixing device (Level 2). The mixture was filled into a cup and compacted by gentle stamping.

C. Application tests[5]

90 kg of the plaster was filled into a mortar mixer according to DIN EN 1015-2. The retarder combination was added to the plaster material and then mixed for 10 min.
A plaster machine was used to mix the gypsum plaster with water and to apply it to the test wall. A hollow brick surface (absorbent surface) was used for testing (approx. 4 m^2).
The application of the gypsum plaster followed in five steps:

a) *Application*
b) *Levelling out*
c) *Flattening*
d) *Sponging*
e) *First and final smoothing step.*

The time was recorded before application of the spray plaster to the wall. The quality of the process step was rated on a scale out of five, where 1 = excellent, 2 = good, 3 = satisfactory, 4 = adequate, 5 = serious deficiencies.

2.2.2. Test regime

a) In order to establish a “standard” retarder concentration of tartaric acid, tartaric acid was used in different concentrations in the basic gypsum spray plaster formulation. The retardation profiles of the different plasters were studied using the ultrasonic velocity measurement method. The resulting concentration of 0.1% tartaric acid was used as **reference** for all further studies except for experiments under d).

b) Sodium gluconate and glucono-delta-lactone were added in different concentrations to the basic gypsum spray plaster formulation in order to monitor the retardation profile by ultrasonic velocity measurement.
The target was to achieve the same retardation profile for the gluconate retarder as for the reference. The specific efficacy of each gluconate retarder versus tartaric acid was determined.

c) In the next step, a partial replacement of 0%–50% tartaric acid by gluconates was evaluated. Gluconates were added in a concentration adjusted for specific efficacy, in order to achieve the same retardation effect as with the reference.
The effect of the retarder blends were studied using Vicat as well as by ultrasound velocity measurement.

d) Four retarder compositions were selected for application tests on the wall. It was found necessary to increase the reference concentration of tartaric acid to 0.13%.

3. Results and discussion

Sodium gluconate
Sodium gluconate was added in the following concentrations to the basic gypsum spray plaster formulation: 0.14%, 0.16%, 0.17%, 0.18%. It was found that the retardation efficacy of sodium gluconate alone is lower than that of tartaric acid. However, at a 0.16% concentration sodium gluconate showed a similar retardation effect and curve compared to the reference with the ultrasound velocity method. This

indicates that the specific efficacy of sodium gluconate is at 63%, i.e., an overdosage of 60% is required.

Glucono-delta-lactone
As with the experimental set-up for sodium gluconate, GdL was added at different concentrations to the basic gypsum spray plaster formulation. The retardation profiles were monitored using the ultrasonic velocity method. We detected the best fit with the reference at a concentration of 0.14%. So specific efficacy is at 71%, i.e., an overdosage of 1.4 is required for GdL. The difference is smaller when the molar mass is calculated based on the molar concentration in mol/mt (see Table 3).

Table 3: Retarder (w/w) concentration and molar concentration

Retarder	Tartaric acid	Sodium gluconate	Glucono-delta-lactone
Conc. [kg/mt]	1.00	1.60	1.40
Molar mass [g/mol]	150	218	178
Molar conc. [mol/mt]	6.7	7.3	7.9

Sodium gluconate / tartaric acid blends[6]
In the next step, sodium gluconate was substituted step-wise for tartaric acid. In order to achieve the same retardation effect for the blended retarder, the sodium gluconate concentration was corrected by an efficacy factor of 1.6.

The ultrasonic velocity curves of the gypsum spray plaster using a blend composition of 30% and 38% tartaric acid were found to show a slightly higher retardation effect (shift of the ultrasound velocity curve to the right) compared to the single retarders (Fig. 1).

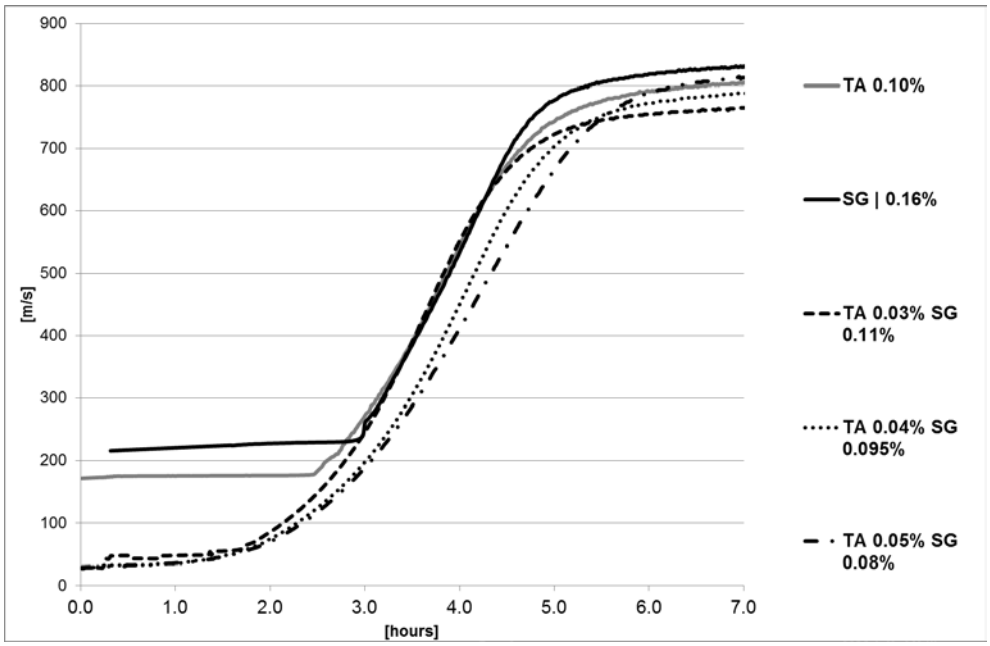


Fig. 1: Ultrasonic velocity measurements of tartaric acid (TA) and sodium gluconate (SG)

A similar effect can be seen with the Vicat results: The retarder blends with 30% to 38% (w/w) tartaric acid showed a later start and end of the setting process (Fig 2).
The effect cannot be extrapolated: higher concentrations of tartaric acid (48%) led to a weaker retardation.

Table 3: Vicat-Dettki results of set retardation with combinations of tartaric acid / sodium gluconate

Retarder 1	Retarder 2	Composition (w/w in %)	Start of setting [min]	End of setting [min]	Setting period [min]
0.1% TA	./.	100% / 0%	128	205	77
./.	0.16% SG	0% / 100%	124	208	84
./.	0.16% SG	0% / 100%	122	203	81
0.03% TA	0.11% SG	21% / 79%	127	219	92
0.04% TA	0.095% SG	30% / 70%	**142**	**225**	83
0.05% TA	0.08% SG	38% / 62%	**145**	**232**	87
0.06% TA	0.065% SG	48% / 52%	129	202	73

Glucono-delta-lactone / tartaric acid blends[6]
A similar effect was observed for the retarder blends containing GdL and tartaric acid: Blends with a composition of 25%–43% tartaric acid led to a stronger retardation, as expected, in the ultrasound velocity measurements (Fig 2). The same retarder blends also demonstrated a delayed start and end of the setting process when monitored by the Vicat method (Table 4).

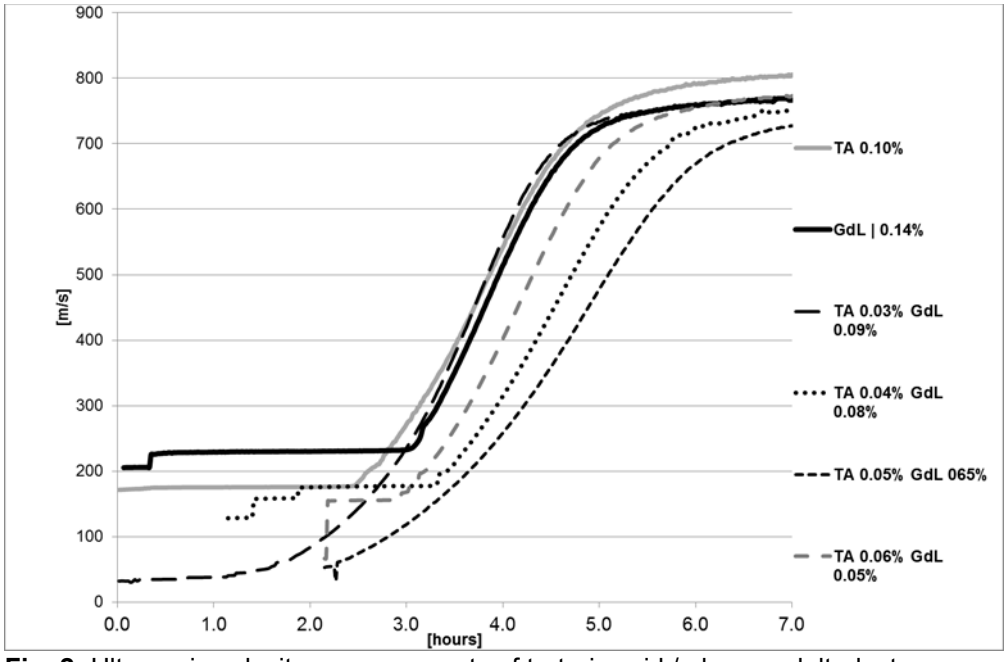


Fig. 2: Ultrasonic velocity measurements of tartaric acid / glucono-delta-lactone

Table 4: Vicat-Dettki results of set retardation with combinations of tartaric acid / glucono-delta-lactone

Retarder 1	Retarder 2	Composition (w/w in %)	Start of setting [min]	End of setting [min]	Setting period [min]
0.1% TA	./.	100% / 0%	128	205	77
./.	0.14% GdL	0% / 100%	130	209	79
0.03% TA	0.09% GdL	25% / 75%	**140**	**240**	100
0.04% TA	0.08% GdL	33% / 66%	**142**	**223**	81
0.06% TA	0.05% GdL	46% / 54%	120	196	76

Results of application tests:

Selected retarders and combinations were used for the wall application tests. The reference concentration was adjusted to 0.13% in order to obtain a realistic application process:

a) Tartaric acid 0.13%
b) Sodium gluconate 0.21%
c) Glucono-delta-lactone 0.18%
d) Sodium gluconate/tartaric acid 0.185%
e) Glucono-delta-lactone/tartaric acid 0.19%

All application tests were carried out the same day and with the same basic plaster formulation. The results of the application tests are based on a subjective rating by a skilled artisan. It can be seen that the single retarder products (TA, SG, GdL) got a very similar rating. However, the plaster products using the blends (SG/TA and GdL/TA) were easier to handle in the last two processing steps.

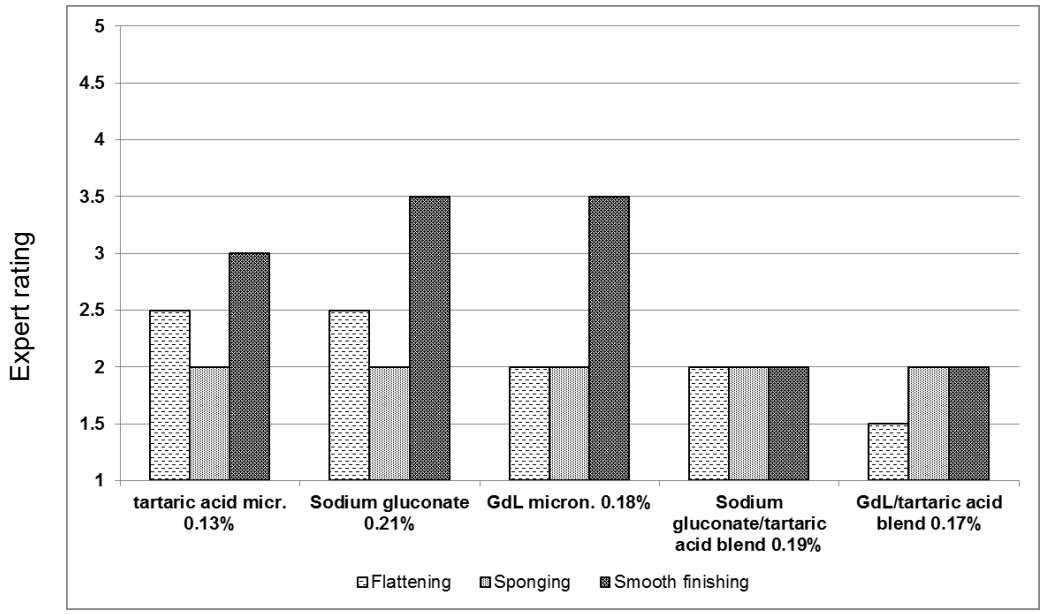


Fig. 3: Rating of wall application steps for gypsum spray plaster using tartaric acid/ gluconates at a reference concentration of 0.13% tartaric acid, where 1 = excellent and 5 = serious deficiencies.

In parallel, the gypsum spray plaster products were analysed using the Vicat test method. The results are shown in Fig. 4: For the single retarder products (TA, SG, GdL), the Vicat curves showed a very similar behaviour. In contrast, the gypsum spray plaster products with the blend retarders showed a Vicat curve that was shifted to the right. This result was in line with the observations of the artisan and the earlier lab results with a reference concentration of 0.1% TA.

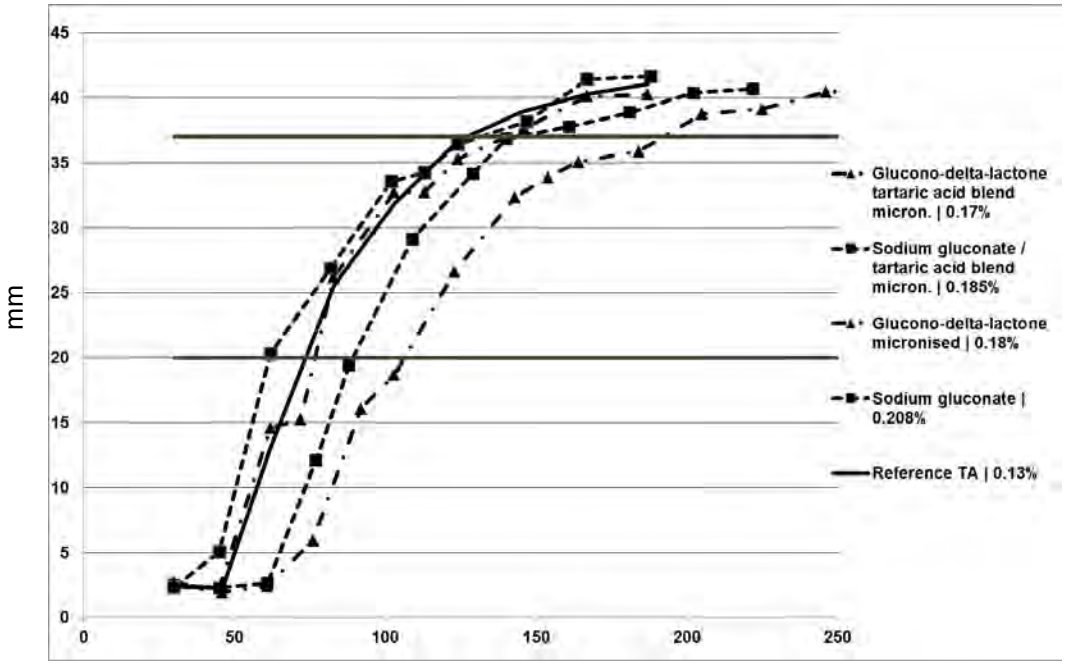


Fig. 4: Graphical presentation of results of the Vicat test for tartaric acid / gluconate single retarder and blended products

4. Conclusions

Sodium gluconate and glucono-delta-lactone can replace tartaric acid in gypsum spray plaster products. The efficacy of the gluconates is significantly lower measured on a weight for weight basis, but the difference is less pronounced when calculated based on molar concentration.

Where gluconates and tartaric acid were blended for use as retarders, a favourable synergy was observed for certain ratios: Sodium gluconate and tartaric acid showed a synergy effect for a ratio of 30% to 38% tartaric acid and GdL and tartaric acid for a ratio of 25% to 43% tartaric acid.

In application tests, gypsum spray plaster with a single gluconate retarder matched the performance of tartaric acid. The plaster products based on retarder blends were rated superior to the single retarder formulations.

More work has to be done to explore the concept of gluconate-based set retarders in commercial products to demonstrate the transferability to other gypsum plaster products.

References

[1] Nyvlt, J.; Ulrich, J. Admixtures in Crystallization, Weinheim, VCH, 1995. Fischer, H.-B.; Werner, M.; Hydratationsverhalten von Gipsmischungen, Stuck-Putz-Trockenbau, 9 (1994), 16-22

[2] Tartaric acid was purchased as micronized form with anti-caking agent from Randi SpA (Italy; natural source) and Changmao Biochemical Engineering Co., Ltd (P. R. China, synthetic). Glucono-delta-lactone and sodium gluconate were supplied from Jungbunzlauer S.A. (France), and then micronized (max. 1% > 63um)

[3] Internal test method Bauhaus University Weimar

[4] EN 13279-2 Gypsum binders and gypsum plasters, Part 2: Test methods

[5] Hecker, A.; Baumann, R; Dow Chemical Company, “Controlling the setting profile of Gypsum plaster”, TECHLINE for the Construction Industry

Corresponding author:

Dr. Dirk Lenz dirk.lenz@jungbunzlauer.com
Jungbunzlauer International AG
St. Alban Vorstadt 90
CH-4002 Basel

Bakhramov, O., Kaps, Ch., Samigov, N., Nizomov, T.

Untersuchungen zur Feuchtebestimmung in einem Calciumsulfat-Estrich und einem Zement-Mörtel mittels lichtoptischer Feuchtesensoren

Es wurde eine feuchtediagnostische Untersuchung mit lichtoptischen Feuchte-Sensoren (LOF-Sensor) in einem Calciumsulfat-Estrich und einem Zement-Mörtel durchgeführt, deren Messprinzip auf der Lichtdurchlässigkeit von porösen mit Feuchte beaufschlagten Bauwerkstoffen beruht. Es wurde die Abhängigkeit des Messsignals von dem Feuchtegehalt untersucht. Die Messungen wurden während der Erstarrung und Erhärtung der Proben durchgeführt. Wesentliche Unterschiede der Prozesse zu beiden Baustoffsystemen sind mittels LOF-Sensoren detektierbar.

Einleitung

In einem Beitrag der Zeitschrift Bauphysik, im Heft 2 (2005), wird ein lichtoptisches Verfahren dargestellt, das mittels Lichtdurchlässigkeit arbeitet und Informationen zum Porenfeuchtegehalt, zur Porenradienverteilung bzw. Porenvernetzung ermöglicht [1]. Die Lichtdurchlässigkeit poröser Baustoffe und deren merkliche Steigerung durch Porenfeuchte waren Grundlage des Messprinzips. Diese unkonventionelle poren-diagnostische Methode wurde an einem Laboraufbau zur Messung von Mauerwerksproben vorgestellt und die Ergebnisse zur Diskussion gestellt. Auf Grund weiterer Forschungen mit dieser neuen Messmethode wurde ein neuartiger lichtoptischer Feuchtesensor entwickelt, mit welchem man den Feuchtigkeitsgehalt der Bauwerkstoffe bestimmen kann [2, 3]. Diese Methode bietet im Vergleich mit anderen Feuchtemessverfahren gemäß Stand der Technik einige Vorteile. Der entwickelte lichtoptische Feuchtesensor (LOF-Sensor) ermöglicht das Monitoring der Feuchtigkeitsgehalte im Bauteilvolumen für die Bauwerksüberwachung unabhängig von dem Salzgehalt bzw. Porenlösungstemperatur. Im Vergleich zur elektrischen Feuchtigkeitsdiagnostik, die vielfach an Bauteiloberfläche eingesetzt wird (z.B. Wennerverfahren, s. [4]), hat der mittels Lichtdurchlässigkeit gemessene Durchfeuchtungsgrad entscheidende Vorteile:

- Unabhängigkeit vom Salzgehalt der Porenlösung (keine Farbänderungen durch baurelevante Schadsalze)
- Unabhängigkeit von der Temperatur der Porenlösung (kein relevanter Temperatureinfluss)

- Chemisch „reaktionsneutrale“ Messungen am Bauwerkstoff (keine Elektrodenreaktion)
- Möglichkeit des Langzeitmonitorings
- Günstige Messmethode und wartungsfrei, die keine großen Vorbereitungen und keine aufwendige Messtechnik erfordert.

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, den Feuchtegehalt eines Estrichs und eines Mörtels während der Erstarrung und Erhärtung mit lichtoptischen Feuchtesensoren zu untersuchen, um damit den Feuchtegehaltsverlauf in verschiedenen Bauwerkstoffen mittels lichtoptischer Messmethode langzeitig zu vergleichen und zu beobachten.
Die zurzeit im Handwerk am häufigsten angewandte Methode zur Feuchtigkeitsmessung ist die Calciumcarbid-Methode (CM). Die CM-Messung ist ein direktes, chemisch-reaktives Verfahren zur Feuchtigkeitsmessung von mineralischen Baustoffen. Die Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser bildet dabei die Basis. Calciumcarbid und Wasser reagieren bei Kontakt unter Bildung von Acetylen und Calciumhydroxid (Gl. 1).

$$CaC_2+2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+C_2H_2 \uparrow \qquad (1)$$

Das Acetylen erzeugt einen gewissen Druck in dem Stahlbehältnis. Anhand der CM-Tabelle kann der Feuchtigkeitsgehalt der Materialprobe in Massenprozent vom dem jeweiligen Druckwert abgeleitet werden. Die Messmethode hat den Nachteil, dass Materialproben entnommen werden müssen und ein langzeitliches Monitoring nicht möglich ist.

Lichtoptischer Feuchte-Sensor

Der Aufbau des lichtoptischen Feuchtesensors ist im Bild 1 schematisch dargestellt. Das Licht der Infrarot-LED wird durch die Porenfeuchte des porösen Sensor-Bauwerkstoffs (PBW) transmittiert und die Lichtintensität mit Hilfe der Fotodiode registriert. Der PBW ist in Bezug auf die Feuchtemessung in dem jeweiligen Baustoffsystem spezifisch wählbar. Je mehr Feuchtigkeit im PBW bzw. in der Sensorumgebung (Estrich oder Mörtel) vorhanden ist, desto größer ist die Spannung an der Fotodiode infolge verstärkter Lichttransmission.

1. Poröser Bauwerkstoff (PBW)
2. Lichtquelle (LED)
3. Fotodiode (FD)
4. Kontaktschicht (porös)
5. Elektrischer Anschluss
6. Segment Isolationswand

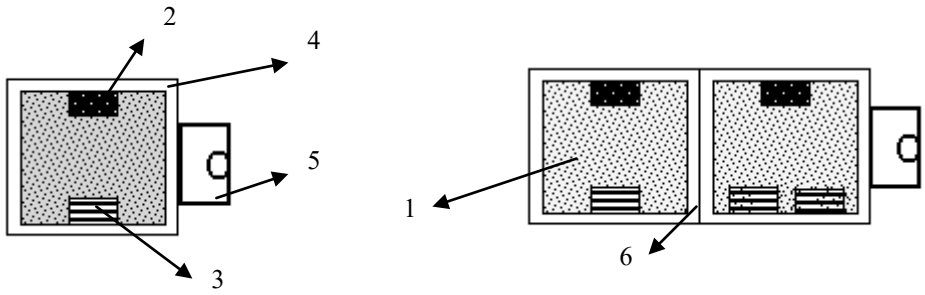


Bild 1: Schematische Darstellung des lichtoptischen Feuchte-Sensors [2, 5]

Der Vorteil des neuen lichtoptischen Feuchtigkeitssensors besteht in der Integration von Lichtquelle und –empfänger in einem kompakten, robusten Gehäuse und in der Unabhängigkeit der Messung von dem Salzgehalt der Porenlösung und der Temperatur der Probe. Wie bekannt ist, sind elektrische Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Salzgehalten nicht in der Lage, quantitative feuchtigkeitsdiagnostische Resultate zu liefern, da die Salzkonzentration den Widerstand der Lösung maßgeblich beeinflusst. Die optische Messmethode benötigt keine korrossionsanfälligen Metallelektroden und schließt eine das Messergebnis verfälschende Wassersetzung (Elektrolyse) aus [2, 3]. Bild 2 zeigt (in der Mitte) einen LOF-Sensor mit elektrischen Leitungen (rechts) und einem kommerziellen Multimeter (links).

Bild 2: Lichtoptischer Feuchte-Sensor mit einem Multimeter

Im Labor werden die Werte jedes Sensors mit unterschiedlichen Durchfeuchtungsgraden kalibriert (Bild 3). Die Kalibrierung wurde mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Beim Verdunsten wurde der eingesetzte PBW bei Raumtemperatur auf einen bestimmten Durchfeuchtungsgrad eingestellt und anschließend gravimetrisch kontrolliert. Die Kalibrierungskurve kann in verschiedenen Abschnitte (a, b) genutzt werden.

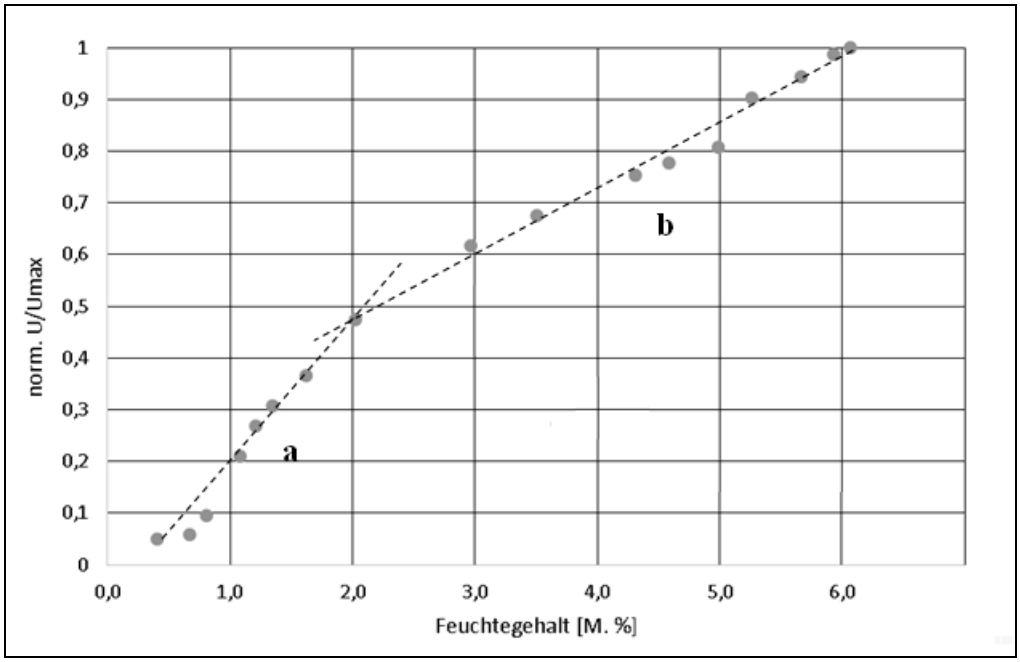


Bild 3: Kalibrierkurve eines LOF-Sensors (Feuchtegehalt von PBW)

Proben und Messbedingungen

Für die Untersuchungen mit den lichtoptischen Feuchtesensoren wurden folgende Estrich- und Mörtelproben verwendet:

- Calciumsulfat-Fließestrich CAF-C25-F5 von Maxit mit 1,92 g/cm³ (trocken)
- Zement-Mörtel CEM I 42,5 R mit w/z = 0,4 und 0,7; Natursand mit s/z = 3/1

Der trockene Normsand nach DIN EN196-1 hat eine Körnung von etwa 0,15 bis 1,5 mm (d_{50}= 0,7 mm). Über ein speziell für diese Untersuchungen angepaßtes Multimeter DT830 wurden die Messwerte regelmäßig manuell ausgelesen. Die Stromversorgung für die Lichtdiode wurde im Multimeter als integriertes Bauteil realisiert. Alle Sensorenspannungen wurden nacheinander gemessen. Für die Messwertaufnahme werden etwa 5 sek. benötigt. Das Labor war mit einer konstanten Temperatur von 21 ^{o}C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 55 % klimatisiert.

Im Bild 4 ist der komplette Messaufbau für eine Estrich-Untersuchung zu sehen. Hier war es wichtig, den Feuchtegehalt in unterschiedlichen Höhen eines Calciumsulfat-Estrichs zu messen. Es wurden zwei lichtoptische Sensoren verbaut. Ein L1-Sensor wurde im oberen Bereich (h = 4,5 cm), und ein zweiter L2-Sensor im unteren Bereich des Estrichs (h = 0,5 cm), appliziert. Die Gesamthöhe des Estrich betrug h = 5,0 cm. Während der Messung mittels der lichtoptischen Feuchtesensoren wurden zeitgleich die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchtigkeit ermittelt.

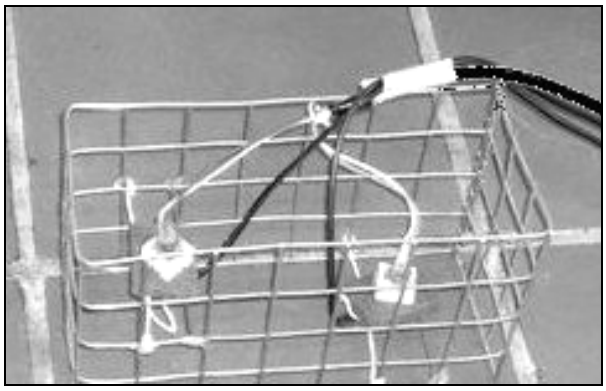


Bild 4: Fixierung der Sensoren im Metallkorb in unterschiedlicher Tiefe

Im Bild 5 sind die Feuchtesensoren mit Calciumsulfat-Estrich bedeckt dargestellt. Verständlicherweise sind nur der obere Teil des Fixirungskorbes für die Sensoren und die elektrischen Leitungen zu sehen.

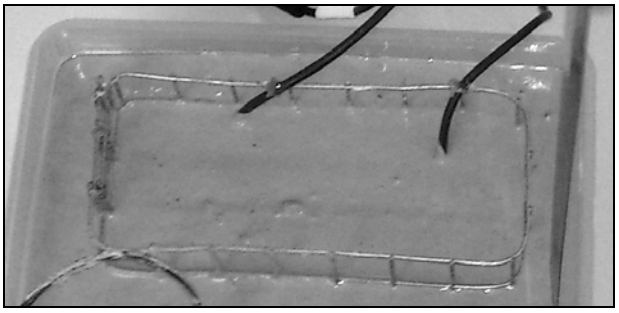


Bild 5: Calciumsulfat-Estrich mit zwei integrierten LOF-Sensoren

Für die Untersuchungen wurden in zwei verschiedenen Zement-Mörtel (w/z = 0,5; 0,7) dieselben Vorbereitungen mit dem Metallkorb durchgeführt, wie beim $CaSO_4$-Estrich, aber nur mit einem Sensor je Mörtelprobe. Die Gesamthöhe des Mörtels betrug 8,0 cm. Jeder Sensor befand sich in einer Höhe von h = 4,0 cm. Die Mörtel- und Estrich-Proben wurden während der Erstarrung und Erhärtung gravimetrisch kontrolliert. Bei allen Proben erfolgte die externe Wasserabgabe nur einseitig über die Oberfläche der Baustoffschichten.

Messergebnisse

Im Bild 6 ist die Fotodiodenspannung als Funktion der Zeit für die Erstarrung und Erhärtung des $CaSO_4$-Estrichs zu sehen. Die Diagramme zeigen einen unterschiedlichen Verlauf während der Erhärtung. Mit Hilfe der Kalibrierkurve wurde dann der Durchfeuchtungsgrad des Estrichs bestimmt. Beide Messkurven fallen nach einer sensor-bedingten Gleichgewichts-Einstellungszeit (wenige Stunden) infolge des Wasserverbrauchs durch die Abbindereaktion (s. Gl.2) ab.

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \qquad (2)$$

(mobiles zugabe Wasser) ↑ ↑ (eingebundenes Kristallwasser)

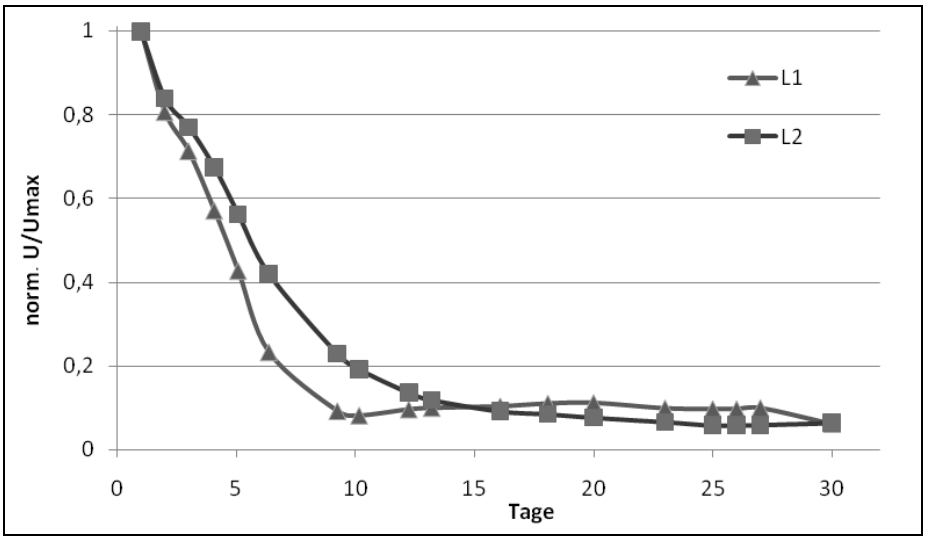


Bild 6: Fotodioden-Spannung als Funktion der Zeit im $CaSO_4$-Estrich

Im Bild 7 ist die Gesamtmasse-Änderung der Estrichprobe während der Erstarrung und Erhärtung zu sehen. Die Untersuchungen zeigen, dass die lichtoptischen Feuchtesensoren den Feuchtegehalt in unterschiedlichen Tiefen deutlich differenzieren können. Das ist ein merklicher Vorteil dieser LOF-Sensoren gegenüber anderen Messmethoden, wie z.B. die elektrischen oder Ultraschallmessungen. Die Sensoren können im Estrich gezielt am Messort appliziert werden. Somit wurde nachgewiesen, dass in verschiedenen Tiefen des Estrichs, wie zu erwarten, der Feuchtegehalt einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf nimmt (Wassertransport in der Estrichschicht). Man kann gut erkennen, wie an die Oberfläche der Probe das Wasser schneller verdunstet als der Wassergehalt in tieferen Bereichen abnimmt. Beide unabhängigen

Messmethoden (Bild 6, lichtoptisch, LOF-Sensor und Bild 7, gravimetrisch) belegen, dass die $CaSO_4$ – Estrichprobe nach etwa 15 Tagen „durchgetrocknet“ ist.

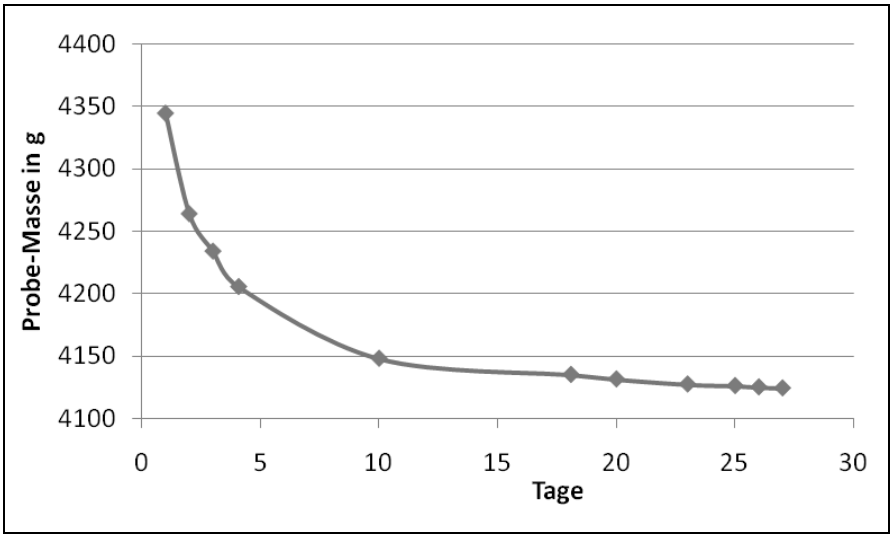


Bild 7: Gesamte Probemasse in Abhängigkeit von der Zeit im $CaSO_4$-Estrich

Die Untersuchungen zeigen, dass die lichtoptischen Feuchtesensoren den Feuchtegehalt in verschiedenen Tiefen besser differenzieren können, als andere Messmethoden, wie z.B. die elektrische oder Ultraschallmessung. Die Sensoren können im Estrich gezielt am Messort appliziert werden. Somit wurde nachgewiesen, dass in verschiedenen Tiefen im Estrich der Feuchtegehalt einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf hat.

Bei Untersuchungen im Zement-Mörtel wurde der Einfluss des w/z - Wertes auf den zeitlichen Verlauf des lokalen Feuchtegehaltes in den Mittelpunkt der Betrachtungen gestellt. Im Bild 8 ist die zeitliche Änderung der normierten Fotodiodenspannung während der Erstarrung und Erhärtung der frischen Mörtelproben mit verschiedenen w/z-Werten dargestellt.

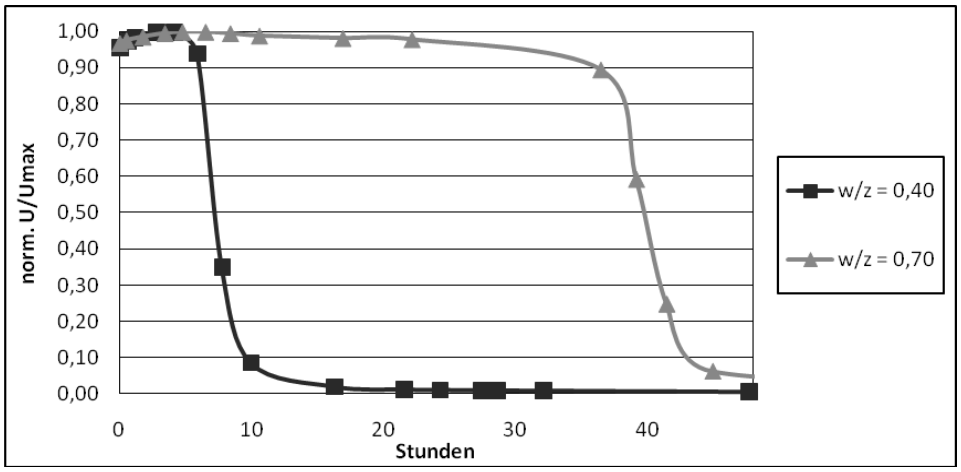


Bild 8: Zeitliche Änderung der normierten Photodiodenspannung während der Erstarrung und Erhärtung der Zement-Mörtelproben mit verschiedenen w/z-Werten

Die Sensoren befinden sich etwa auf einer mittleren Höhe der 8 cm hohen Zement-Mörtelschicht. Die Untersuchungen zeigen, dass in der Erstarrungs- und Erhärtungsphase die LOF-Sensoren nach etwa 10 Stunden bei w/z = 0,4 und nach etwa 40 Stunde bei w/z = 0,7 ein drastischer Abfall des Meßsignals bzw. des lokalen Feuchtegehaltes (freies mobiles Wasser) ausweisen. Dieser Verbrauch von Wasser steht im Bezug zur Abbindereaktion (CSH-Phasenbindung). Das Bild 9 vermittelt nun die relativen Spannungsverläufe in den Zement-Mörtelproben, die nach 28 Tagen erneut mit Wasser gesättigt wurden, während der Austrocknung der verfestigten Gefüge.

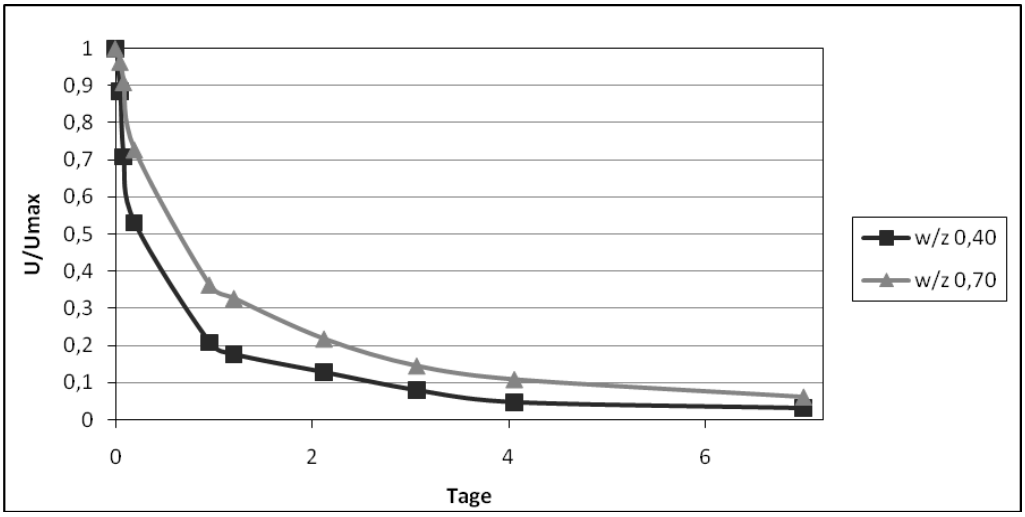


Bild 9: Zeitliche Änderung der normierten Photodiodenspannung in den 28 d-verfestigten Zement-Mörtelproben (vgl. Bild 8) nach erneuter Wassersättigung während der Trocknung in der Laboratmosphäre

Die Abnahme des lokalen Feuchtegehaltes (in der mittleren Probenhöhe) ist unmittelbar nach Beginn der Messung festzustellen. Bereits nach weniger als 12 Stunden ist bereits etwa die Hälfte des mobilen Wasser in dem starren, verfestigtem Porengestein in folge schnellen Kapillartransports aus den Proben entwichen. Aufgrund des größeren Porenvolumens und des damit höheren Wassergehaltes im Gefüge ist bei der Probe mit dem w/z-Wert von 0,70 die relative Abnahme des lokalen Wassergehaltes im exponentiellen Verlauf etwas langsamer als bei der Probe mit w/z = 0,4.

Das Bild 10 zeigt nun die zeitliche Abnahme der gravimetrisch ermittelten Gesamt-Feuchtegehalte der Zement-Mörtelproben mit Bezug zu den lichtoptisch gemessenen relativen Fotodiodenspannungen (s. Bild 9).

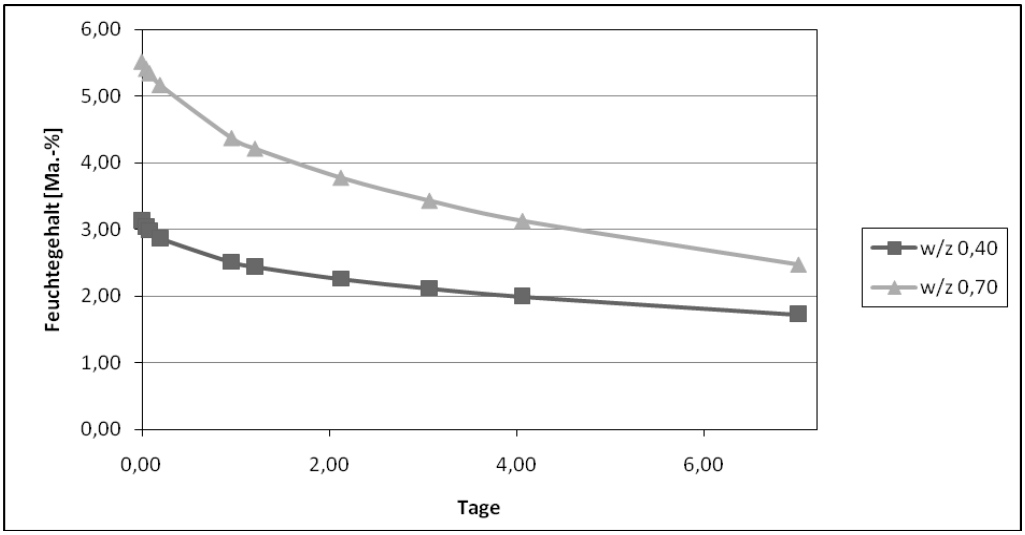


Bild 10: Abnahme des gesamt Feuchtegehaltes der Festmörtelproben während der Trocknung in der Laboratmosphäre

Nach 7 Tagen ist der Trockenprozess in beiden Proben offensichtlich noch nicht abgeschlossen. Übereinstimmend zeigt die Mörtelprobe mit w/z = 0,7 während der gesamten Meßzeit den höheren Feuchtegehalt. Aus den Feuchtegehalten zu Beginn der Messungen kann etwa ein Verhältnis von 2/1 für die wassergefüllten Porenvolumina (w/z-Werte 0,7/0,4) abgeschätzt werden.

Zusammenfassung

Das Messprinzip von lichtoptischen Feuchte-Sensoren (LOF-Sensoren) beruht auf der Feuchtigkeitsabhängigkeit der Lichttransparenz von porösen Werkstoffen, die im Kontakt mit wasserhaltigen Baustoffsystemen stehen. Mit solchen LOF-.Sensoren wurden in einem Calciumsulfat-Estrich und einem Zement-Mörtel die Erstarrung und Erhärtung bzw. die Trocknung nach Verfestigung (28d) und erneuter Wassersättigung untersucht. Anhand der normierten Foto-diodenspannungen von an definierten Orten in den Baustoffproben fixierten LOF-Sensoren konnten Unterschiede des Verhaltens der beiden Baustoffsysteme festgestellte werden.
Im Calciumsulfat-Estrich war bereits nach wenigen Stunden der monoton fallende Feuchtegehalt (freies, mobiles, kapillaraktives Wasser) in Folge der Gipsbildung (Wasserbindung) und der kontinuierlichen Trocknung des Estrichs über 11 Tage zu beobachten. Aus der Information von einem oberen und einem unteren Sensor im Estrich konnte auf den kapillaren Wassertransport geschlossen werden. Der Trocknungsprozess (Wassertransport im Volumen der Probe) war etwa nach 15 Tagen praktisch abgeschlossen. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei dem Zement-Mörtel, dass nach einer w/z-Wert-abhängigen Zeit praktisch unveränderter maximaler Feuchte (bei

w/z = 0,4 nach 8 Stunden, bei w/z = 0,7 nach 40 Stunden) ein schneller Feuchteabfall (Dauer: 2 bzw. 4 Stunden) zu minimalen Feuchtegehalten eintritt. Dieser schnelle Abfall der Feuchte wird durch CSH-Phasenbildung und die dadurch bedingte drastische Wasserimmobilisierung in dem Zement-Baustoffsystem verursacht. Der Vergleich mit gravimetrisch bestimmten totalen Feuchtegehalten über 7 Tage belegt mittels der LOF-Sensoren für die Probe mit w/z = 0,7 stets einen höheren Gehalt von mobilen Wasser. Aus dem Signal der LOF-Sensoren lässt sich für die Proben mit unterschiedlichen w/z-Werten ein ungefähres Verhältnis der Porenvolumina von 2/1 (w/z-Verhältnis 0,7/0,4) ableiten. In beiden Proben ist der Trocknungsprozess (Verdunstung von mobilem Wasser) noch nicht abgeschlossen, was übereinstimmend durch beide Messmethoden angezeigt wird.

Die Untersuchungen belegen für den Einsatz der LOF-Sensoren in Sanierungsverfahren bzw. Bauen im Bestand wertvolle Vorteile der langzeitlichen Information über lokale feuchte-abhängige Prozesse im Bauteil. Das lichtoptische Verfahren ermöglicht darüber hinaus auch spezielle Einblicke in die Abbindereaktion und Gefügeausbildung in Baustoffsystemen. In jedem Falle ist die weiterführende Entwicklung der LOF-Sensoren für hochquantitative Messungen erforderlich, insbesondere die Charakterisierung der Feuchteaustauschprozesse zwischen dem porösen Sensormaterial und dem umgebenden feuchten Baustoff notwendig (Kinetik der Gleichgewichtseinstellung).

Literatur

[1] Bakhramov, O., Kaps, Ch.: Unkonventionelle Charakterisierung des Porensystems von feuchtebelasteten Bauwerkstoffen durch Lichtstreuung. Optische Porosimetrie, Bauphysik, Heft 2, April 2005, S. 95-101

[2] Bakhramov, O.: Lichtoptische und Impedanzspektroskopische Charakterisierung von offenporigen, feuchte- und salzhaltigen Bauwerkstoffen“, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2009, Weimar, (Eigen-)Verlag,

[3] Bakhramov, O., Kaps, Ch., Höhn, P., Hohle, I.: Prototype application of photo-optical moisture sensors – Prototypische Anwendung von lichtoptischen Feuchte-Sensoren, BFT International, BV GmbH, Oktober, 2011, S. 16-25

[4] Asgharzadeh, A., Bastgen, M., und Raupach, M.,: Die Feuchtigkeit leistet Widerstand., B+B (Bauen im Bestand), 1. 2015, S.32-35

[5] Bakhramov O.: Untersuchungen des Porenvolumens von Bauwerkstoffen mittels lichtoptischer Methode, Europäischer Sanierungsbuch 2010, Februar 2010, S.153-165, ISBN:978-3410-175216

Funke, H. L.; Gelbrich, S

Alkalisch aktivierte Bindemittel zur Generierung von faserverstärkten Vergussmassen

Abstract

Alkalisch aktivierte Bindemittel repräsentieren eine interessante Alternative für den partiellen oder vollständigen Ersatz von Portlandzement für die Herstellung von Beton und Mörtel. Ziel dieser Arbeit war die Materialentwicklung von faserverstärkten Vergussmassen für Industrieböden auf Basis alkalisch aktivierter Bindemittel unter besonderer Berücksichtigung der mechanischen und chemischen Belastbarkeit. Für die Materialentwicklung kamen die reaktiven Sekundärrohstoffe Hüttensandmehl und Steinkohleflugasche zum Einsatz, welche alkalisch mit einem Gemisch aus 2 bis 10 molarer Natronlauge und einer wässriger Natriumsilikat-Lösung mit einem molaren SiO_2/Na_2O-Verhältnis von 2,1 bei Umgebungstemperatur aktiviert wurden.
Im Ergebnis der Versuche zeigten die faserverstärkten Vergussmassen eine Druck- und 3-Punkt-Biegezugfestigkeit von 67,5 bzw. 15,9 MPa. Darüber hinaus wiesen die alkalisch aktivierten Bindemittel eine hohe Dauerhaftigkeit auf, was anhand eines hohen Säurewiderstandes und des CIF-Tests validiert worden ist.

1 Einleitung

In der Baustoffindustrie ist Portlandzement seit über 100 Jahren das wichtigste Bindemittel zur Herstellung von Beton. Die enorm hohe Zementproduktion mit mehr als zwei Milliarden Tonnen im Jahr hat jedoch auch einen sehr hohen ökonomischen und ökologischen Preis, denn für die Produktion für eine Tonne Portlandzement werden ca. 100 Kilowattstunden benötigt und etwa eine Tonne Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Die Zementindustrie produziert über 5 % der globalen Kohlenstoffdioxid-Emissionen [1, 2].
In den letzten Jahren werden deswegen zunehmend Portlandkompositzemente eingesetzt, die neben Portlandzementklinker weitere Sekundärrohstoffe, wie z. B. granulierte Hochofenschlacke, natürliche oder künstliche Puzzolane oder gemahlenen Kalkstein, enthalten [3, 4]. Für die Erfüllung des Klimaziels der Bundesrepublik Deutschland, die Treibhausgase bis 2020 im Vergleich zu 1990 um 40 % zu verringern, reicht die Verwendung von Portlandkompositzemente jedoch nicht aus [5]. Darüber hinaus können portlandzementbasierende Betone aufgrund ihrer geringen chemischen Beständigkeit im sauren Bereich nicht in allen Bereichen, wie z. B. bei Abwassersystemen oder Kläranlagen, uneingeschränkt eingesetzt werden.
Vor diesem Hintergrund repräsentieren alkalisch aktivierte Bindemittel (AAB) eine interessante Alternative für die partielle oder vollständige Substitution von Portlandzement für die Herstellung von Beton und Mörtel, da diese zum Teil bessere Eigenschaften (z. B. Säurebeständigkeit) aufzeigen und signifikant verringerte Treibhausgase im Vergleich zu Portlandzement verursachen [6, 7].
Als alkalisch aktivierte Bindemittel wird die Aktivierung von Puzzolanen und/oder latent hydraulischen Feststoffen durch alkalische Lösungen bezeichnet [8-9]. Der Prozess der alkalischen Aktivierung setzt sich hierbei aus der Lösung, Polymerisation/Kondensation und der Restrukturierung/Kristallisation zusammen [10, 11]. Die Leistungsfähigkeit dieser AABs kann durch die Integration von Faserverstärkungen erheblich gesteigert werden [12].

Dieser Beitrag befasst sich mit der anwendungsspezifischen Materialentwicklung von faserverstärkten alkalisch aktivierten Bindemitteln zur Generierung von hochchemisch resistenten und belastbaren Vergussmassen. Der Fokus liegt dabei auf der kostengünstigen Assemblierung von Sekundärrohstoffen sowie der baupraktischen Anwendung der faserverstärkten alkalisch aktivierten Bindemittel als Vergussmasse.

2 Materialien und Methoden

2.1 Komponenten für alkalisch aktivierte Bindemittel

Die Komponenten zur Herstellung der alkalisch aktivierten Bindemittel sind in Tab. 1 enthalten. Bei den reaktiven Bindern wurden die Steinkohleflugasche (Rohdichte: 2,42 g/cm³) „EFA-Füller“ (Klasse F) von der Fa. Bauminerale GmbH und ein Hüttensandmehl (Rohdichte: 2,85 g/cm³) der Fa. Holcim verwendet. Die oxydischen Zusammensetzungen der reaktiven Binder sind mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt worden und in Tab. 2 enthalten. Als spezifische Oberfläche nach Blaine wurde bei der Steinkohleflugasche 7290 cm²/g und bei dem Hüttensandmehl 3740 cm²/g gemessen. Als Gesteinskörnung wurde ein gewaschener Quarzsand 0-2 mm verwendet. Die integralen alkaliresistenten Glaskurzfasern (AR-Glas) hatten eine Länge von 12 mm und ein Längengewicht von 62 g/km (≙ 62 tex).
Die Aktivatorlösungen bestanden aus einer Mischung von Natriumsilikat- und 2-10 molarer Natriumhydroxid-Lösung. Hierzu wurde die NaOH-Lösung durch das Lösen von NaOH-Plätzchen (Reinheit > 99 %) mit destilliertem Wasser hergestellt. Die Natriumsilikat-Lösung hatte ein Molverhältnis SiO_2/Na_2O von 2,1. Alle Aktivatorlösungen sind aufgrund der starken Wärmefreisetzung durch das Lösen von Natriumhydroxid in Wasser einen Tag vor der Herstellung der AAB präpariert worden. Der Wasserbindemittelwert lag bei 0,41. Die AAB-Vergussmasse wurde innerhalb dieser Arbeit mit dem Vergussmörtel mit Portlandzement aus Tab. 1 verglichen.

Tab. 1: Qualitative und quantitative Zusammensetzung der AAB und Vergleichsmörtel

	AAB in Gew.-%	**Zementvergleichsmörtel in Gew.-%**
Hüttensandmehl	22,5	-
Steinkohleflugasche	9,0	-
CEM I 52,5 R	-	22,7
Quarzsand 0-2 mm	49,5	69,2
NaOH-Lösung	13,7	-
Natriumsilikat	4,5	-
Dichtungsmittel	0,2	-
AR-Glaskurzfasern	0,15	-
Schwarzpigment	0,4	-
PCE-Fließmittel	-	0,6
w/b	0,41	

Tab. 2: Oxydische Zusammensetzung aus energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse

	Steinkohleflugasche	**Hüttensandmehl**
SiO_2 in %	45	52
Al_2O_3 in %	10	30
Fe_2O_3 in %	-	10
CaO in %	35	5
MgO in %	10	3

2.2 3D-Gewirke für textilverstärkte AAB-Vergussmasse

Für die Herstellung der textilverstärkten AAB-Vergussmassen ist das textile 3D-Gewirke „SitGrid“ der Firma V. Fraas Solutions in Textile GmbH verwendet worden. Das mit 0,1 Massenanteil imprägnierte Gewirke bestand aus alkaliresistentem Glas mit einer Feinheit von 2400 tex in Kett- und Schussrichtung (Abb. 1).

Abb.1: 3D-Gewirke „SitGrid“ zur Integration in AAB-Matrix

2.3 Herstellung und Lagerung der AAB-Vergussmasse

Die Mischung der AAB-Vergussmörtel erfolgte nach Tab. 3 mit einem Zwangsmischer der Fa. Ratio TEC. Anschließend wurden die AAB-Mischungen in Formen gegossen und bis zum Ausschalten nach 6 Stunden bei Umgebungstemperaturen (20 ± 3 °C) gelagert. Nach dem Ausschalen erfolgte die Lagerung der Probekörper bis zur Prüfung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte. Die Verarbeitbarkeitseigenschaften der frischen AAB wurde mit einer Fließrinne nach DIN EN 13395-2 bestimmt.

Tab. 3: Mischreihenfolge und Mischregime

	Stoffzugabe	**Mischstufe**	**Mischzeit [s]**
1. Zugabe	Bindemittel + Gesteinskörnung	1	30
2. Zugabe	Aktivatorlösung + Zusatzmittel	2	180
3. Zugabe	AR-Glaskurzfasern	1	30

2.4 Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit

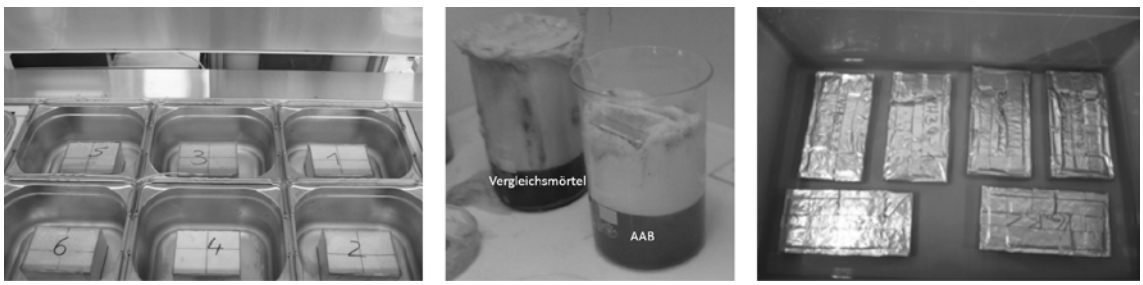
Die Bestimmung der Druckfestigkeit erfolgte an 150 mm Würfeln nach DIN EN 12390-3 auf der 3000-kN-Druckprüfmaschine der Fa. Toni Technik (Abb. 2a). Für die 3-Punkt-Biegezugfestigkeit wurden Probekörper mit den Abmaßen von 220 x 50 x 20 mm³ hergestellt und mit dem 20-kN-Prüfrahmen von Toni Technik bei einer Stützweite von 200 mm und einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit von 50 N/s geprüft (Abb. 2b).

(a) Druckfestigkeit (b) 3-Punkt-Biegezugfestigkeit

Abb. 2: Bestimmung der Druck- und 3-Punkt-Biegezugfestigkeit

2.5 Dauerhaftigkeit

Für die Bestimmung der Dauerhaftigkeit erfolgte die Untersuchung des Frostwiderstandes, der Wasserdurchlässigkeit und des Säurewiderstandes. Die Bestimmung des Frostwiderstandes wurde mit dem CIF-Test (Capillary suction, Internal damage and Freeze-thaw test) nach der RILEM Empfehlung TC 176 IDC mit der Schleibinger CDF/CIF-Prüfanlage durchgeführt (Abb. 3a). Als Abnahmekriterium hinsichtlich des Frostwiderstandes kam das Merkblatt der Bundesanstalt für Wasserbau „Frostprüfung von Beton“ (2012) zur Anwendung. Der Säurewiderstand wurde anhand des Masseverlustes nach der Lagerung von je drei Probekörpern (28 Tage alt) in 37%iger Salzsäure für 7 Tage, bei einer Temperatur von 21 °C bestimmt (Abb. 3b). Die Bestimmung der Durchlässigkeit für Wasser erfolgte nach DIN EN 1062-3 (Abb. 3c).



(a) CIF-Test (b) Säurelagerung (c) Wasserdurchlässigkeit

Abb. 3: Bestimmung der Dauerhaftigkeit

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Frisch- und Festeigenschaften des alkalisch aktivierten Vergussmörtels

In Tab. 4 sind die Ergebnisse der durchgeführten Prüfungen des AAB-Vergussmörtels im Alter von 14 Tagen angegeben. Zur Bestimmung der Verarbeitbarkeit wurde mit der Fließrinne ein Fließmaß von 590 mm gemessen, wodurch der Vergussmörtel in die Fließmaßklasse f1 nach der DAfStb-Richtlinie „Herstellung und Verwendung von zementgebundenem. Vergussbeton und Vergussmörtel“ eingeteilt wird. Der Erstarrungsbeginn nach Vicat lag bei 31 min. Nach 14 Tagen lagen die Druck- und Biegezugfestigkeit bei 47,6 bzw. 5,2 MPa, wobei diese durch die Integration des 3D-Gewirkes auf 67,5 bzw. 15,9 MPa gesteigert werden konnten.
Die Schwindverformung betrug nach 14 Tagen ca. 0,94 mm/m. Diese hohe Schwindverformung konnte innerhalb von Schwindverformungsmessungen auf die kontinuierliche Restrukturierung und Polymerisation der Aluminosilikat-Gelstrukturen zurückzuführt werden und beruhte nicht auf die - anders als bei zementbasierten Vergussmörteln - hohe autogene Schwindverformung. Im Rahmen des CIF-Tests wurden nach 28 Frost-Tau-Wechseln ein relativer dynamischer E-Modul von 93 % und eine Abwitterung von 30 g/m² festgestellt. Somit erfüllt der Vergussmörtel die Expositionsklasse XF3 und zeigt eine Frost-Tau-Wechsel-Beständigkeit auf.

Tab. 4: Frisch- und Festeigenschaften vom alkalisch aktivierten Vergussmörtel

	Frischeigenschaften	**Festeigenschaften**
Fließmaß (Fließrinne)	590 mm	-
Erstarrungsbeginn (nach Vicat)	31 min	-
Geometrische Rohdichte	2,35 g/cm³	2,23 g/cm³
3-Punkt-Biegezugfestigkeit	-	5,2 MPa
Druckfestigkeit	-	47,6 MPa
Schwindverformung	0,94 mm/m (1 m Schwindrinne)	
CIF-Test	-	$R_{u,28}$ = 93 % m_{28} = 30 g/m²
E-Modul (dynamisch)	-	36 GPa

Neben der Reaktivität und des quantitativen Feststoffgehalts der Binder haben die Menge und die Konzentration des alkalischen Aktivators einen Einfluss auf die Löslichkeit und Reaktivität des Feststoffs. Die Biegezugfestigkeit nach sieben Tagen ist dazu in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration (1,2-10,0 mol/l) in Abb. 4 dargestellt. Anhand von Abb. 4 ist zu erkennen, dass mit höheren NaOH-Konzentrationen die Biegezugfestigkeiten zunehmen. Ab einer NaOH-Konzentration von 5,5 mol/l kommt es zu keinem weiteren Anstieg der Biegezugfestigkeit, da hier bereits hohe Reaktionsgrade vorliegen. Bei höheren NaOH-Konzentrationen (> 5,5 mol/l) nimmt der Reaktionsgrad nicht weiter zu und somit resultiert kein Anstieg der Biegezugfestigkeit nach 7 Tagen. Generell werden bei geringeren NaOH-Konzentrationen weniger Monomere aus den reaktiven Feststoffen gelöst, wodurch der Reaktionsgrad und der Festigkeitsbeitrag von den reaktiven Feststoffen abnehmen (vgl. [12]).

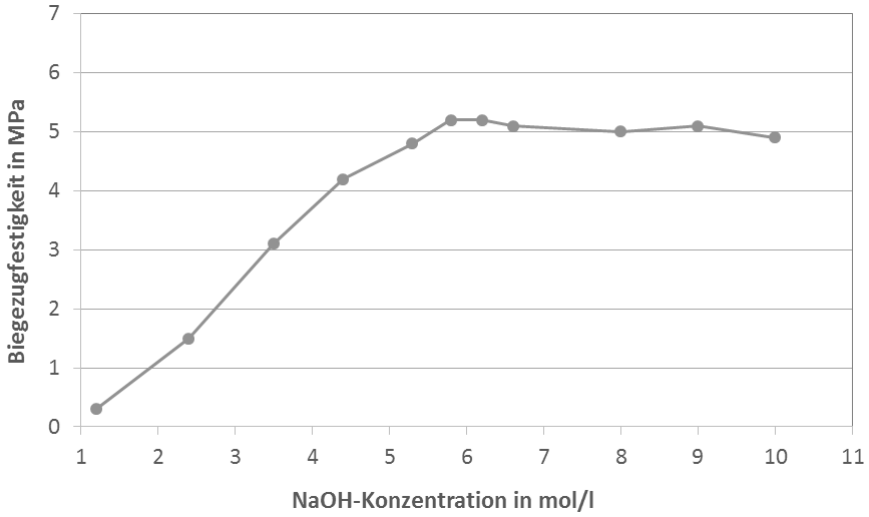


Abb. 4: Biegezugfestigkeit nach 7 Tagen in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration

3.3 Thermogravimetrie

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie und der differentielle Thermogravimetrie der AAB sind in Abb. 5 enthalten. In dem Diagramm ist zu erkennen, dass der Masseverlust bei einer Temperatur von 30 °C einsetzte und der maximale Masseverlust pro Zeiteinheit bei 87 °C erreicht wurde (Abb. 5). Bis zu einer Temperatur von ca. 105 °C wurde das freie und ungebundene absorbierte Wasser verdampft. Der weitere Masseverlust bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C entsprach dem physikalisch gebundenen Wasser in den Matrixporen und dem Zeolith-Wasser aus den nanokristallinen Zeolith-Strukturen [13-15]. Der Masseverlust bis zu einer Temperatur von rund 520 °C resultierte aus der Zersetzung des chemisch gebundenen Wassers aus den Calciumsilikat- und Calciumaluminathydrat-Phasen. Der bei einer Temperatur von 900 °C kumulierte Masseverlust lag bei 10,5 %.

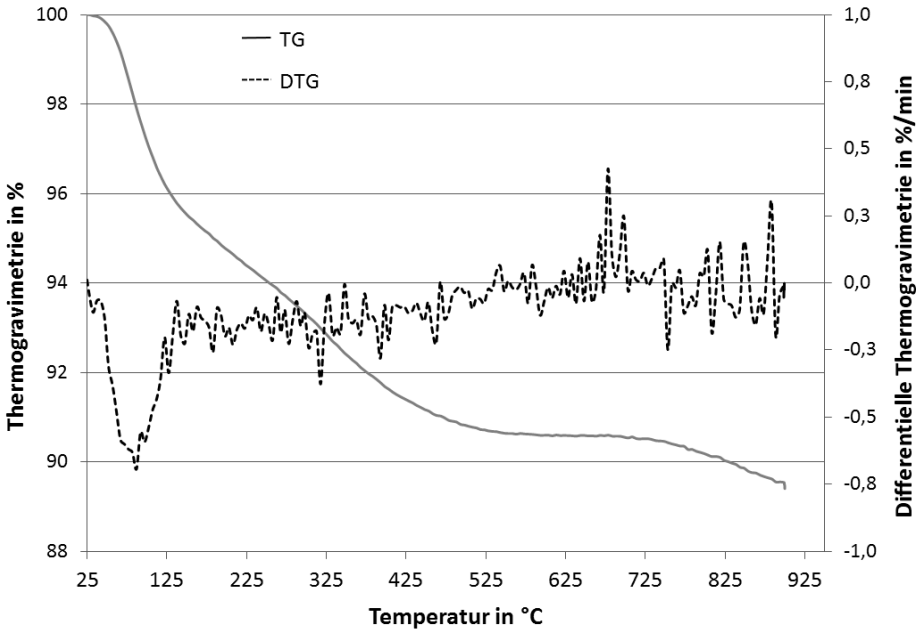


Abb. 5: AAB-Vergussmasse und Vergleichsmörtel vor und nach Säurelagerung

3.2 Wasserdurchlässigkeit und Säurewiderstand

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit und des Säurewiderstandes sind Tab. 5 enthalten. Die Probe AAB hatte einen Wasseraufnahmekoeffizient w_t von 0,095 kg/m²·h^{0,5} und erreichte nach DIN EN 1062-3 die Klasse 3 (niedrig wasserdurchlässig). Demgegenüber zeigte der Vergleichsmörtel einen Wasseraufnahmekoeffizient von 1,301 kg/m²·h^{0,5}, wodurch eine Einteilung in diese in Klasse 1 (hoch wasserdurchlässig) erfolgte.

Tab. 5: Ergebnisse zur Wasserdurchlässigkeit und Säurewiderstand

	AAB	**Vergleichsmörtel**
Wasserdurchlässigkeit		
w_t nach 24h in kg/m²·h^{0,5}	0,095	1,301
Klasse nach DIN EN 1062-3	3	1
Säurewiderstand		
Masseverlust	15,9 %	75,1 %
Rel. Biegebruchlast	42 %	2 %

Nach der siebentägigen Lagerung in 37%ige Salzsäure stellte sich bei der AAB-Vergussmasse ein Masseverlust von 15,9 % ein (Tab. 5 und Abb. 6). Im Vergleich dazu lag der Masseverlust des Vergleichsmörtels mit 75,9 % signifikant höher. Darüber hinaus war die relative 3-Punkt-Biegebruchlast mit 42 % bei der AAB-Vergussmasse erheblich höher als bei dem Vergleichsmörtel (2 %). Der hohe Säurewiderstand der AAB-Vergussmasse ist insbesondere auf die portlanditfreien Phasen zurückzuführen.

Abb. 6: AAB-Vergussmasse und Vergleichsmörtel vor und nach Säurelagerung

4 Schlussfolgerungen

Dieser Beitrag befasste sich mit der Untersuchung von nicht wärmebehandelten alkalisch aktivierten Vergussmassen mit Faser- und Textilverstärkung. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die angepasste Molarität der Natriumhydroxid-Lösung lag für diese AAB-Assemblierung bei 5,5 mol/l. Eine weitere Erhöhung bewirkte keine Zunahme der mechanischen Festigkeiten,
- Der AAB-Vergussmörtel neigte trotz hoher Schwindverformung zu einer geringen Schwindrissneigung,
- Im Vergleich zu dem zementbasierenden Vergleichsmörtel zeigte der AAB-Vergussmörtel einen über 500 % höheren Salzsäurewiderstand.

Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert. Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung und bei dem Projektpartner Hainspitzer Bauchemie Handel GmbH.

Literatur

[1] Purnell, P.: *Material nature versus structural nurture: the embodied carbon of fundamental structural elements*. Environ Sci Technol 2011; 46(1): S. 454–61.
[2] Cement technology roadmap 2009: *carbon emissions reductions up to 2050*. IEA; 2009.
[3] Damtoft, J. S. et al.: *Sustainable development and climate change initiatives*. Cement and Concrete Research 2008, 38, (2), S. 115-127
[4] Schneider, M. et al.: *Sustainable cement production - present and future*. Cement and Concrete Research 2011, 41, (7), S. 642-650.
[5] Gartner, E. M.; Macphee, D. E.: *A phisico-chemical basis for novel cementicious materials*. Cement and Concrete Research 2011, 41, (7), S. 736-749.
[6] Shi, C.J.; Jimenez, A.F.; Palomo, A.: *New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement*, Cem. Concr. Res. 41 (2011), S. 750–763.
[7] Bernal, S.A. et al.: *MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders*, Cem. Concr. Res. 57 (2014), S. 33–43.
[8] Davidovits, J.: *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*, J. Therm. Anal. 37 (8) (1991), S. 1633-1656.
[9] Cheng, T.W.: *Development and application of geopolymer technology: a review*, Min. Metall. 54 (1) (2010), S. 141-157.
[10] Duxson, P. et al.: *The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete*, Cem. Concr. Res. 37 (12) (2007), S. 1590-1597.
[11] Li, W.; Xu, J.: *Mechanical properties of basalt fibre reinforced geopolymeric concrete under impact loading*. Mater Sci Eng, A 2009;505(1–2):178–86.
[12] Buchwald, A.: *Der Einfluss des Kalziums auf die Kondensation von (Alumo-)Silikaten in alkali-aktivierten Binder,* Habilitationsschrift, 2012.
[11] Li, W.; Xu, J.: *Mechanical properties of basalt fibre reinforced geopolymeric concrete under impact loading*. Mater Sci Eng, A 2009;505(1–2):178–86.
[13] Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Deventer, J. S. J. v., *Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results*. Chemistry of Materials 2005, 17, 3075-3085.
[14] Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. *The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – phase stability and structural development*. J Non-Cryst Solids 2007; 353:2186–200.
[15] Bernal, S.: *Mechanical and thermal characterization of geopolymers based on silicate activated metakaolin/slag blends*. J Mater Sci 2011;46(16):5477–86-

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Henrik L. Funke henrik.funke@stw.de
Steinbeis-Innovationszentrum FiberCrete (FC)
Technologie-Campus 1
09126 Chemnitz

Krivenko P., Cao H., Kovalchuk O., Weng L., Petropavlovskii O.

Special hybrid alkali activated cements for immobilization of salt concentrates of low-level radioactive wastes

Abstract

The main problem of low-level radioactive wastes utilization in present technologies is high leaching rates from the solidified body of compound. Also traditional OPC based grouts have low strength gain, especially at initial stages of hardening. This could be caused mostly by influence of boron and nitrates presence in the waste composition. Such problems could be solved by using alkali activated cement compositions, which provides bonding of radioactive elements not only in physical way, but also chemically by involving of elements into the new formations of cement stone.
It has been show results of grout mix design of compositions with radioactive waste (RAW) content up to 20% by mass (in dry salts). The compositions under study met all the requirements for compressive strength (over 10MPa) and also shows very low leaching rates (leaching of Cs at 42 days of test 10-4). It had been tested all the service and risky properties of final products.

1. Introduction

The question of achieving safe energy is one of the most important for all the nations at present time. There are a lot of different energy generation technologies existing nowadays, and all of them have their advantages and disadvantages. The most effective technology from the point of view of energy production is nuclear reaction, and the most powerful stations are nuclear power stations. However, beside risks of accidents, such stations have some other problems. There are some low-level nuclear wastes appears during the technological process and needs to be utilized. Among them there are salt (evaporator) concentrates, ion-exchange resins and other filtrates. All these types of wastes have different properties and needs to use different technologies of utilization.
The most popular way of utilization of such wastes is hardening them with some binder material and storing in the multi-level underground storages. To be placed to these storages materials should met the strong requirements for the service properties, first of all for leaching of radioactive components from the stone and for the strength.
From the other types of radioactive wastes the first place in the volume has evaporator concentrates. In present time, there are a lot of work had been done in the field of solidification of evaporator concentrates, but there are still some questions and problems. First of all, it should be mentioned, that different types of reactors on nuclear power stations have different chemical composition of evaporator concentrates: mostly boron based or mostly nitrates based. This two types of concentrates needs to be treated in totally different ways because of chemistry of artificial stone formation.
Traditionally is using technology of evaporation of initial salt solution for some density (depends from equipment), mixing of concentrates with the cement (mostly OPC cements) and molding to the steel dumps. After hardening and achieving of normative strength dumps with the final product are moving to the storage.
The problem is that traditional binders, mostly OPC, have some problems with setting times and hardening of final products, especially when concentration of the waste is

high. Thus, using OPC for the treatment of boron-containing concentrates setting times could be up to 7-7 days, making impossible to move dumps to the storage. This makes problems for the factory (need to have a lot of place for storing dumps) and also such long setting times cause problems with homogeneity of final product structure.
So, it should be used other binders for the solidification of final wastes. The most effective cements according to the results of previous studies are alkali activated cements [1]. Alkaline cements were offered by prof. Glukhovskiy (Kiev, Ukraine) in 1957 and now, based upon various studies all around the world, are considered to be the perspective "green" cements for the future [2, 3].

2. Experimental process

As a radioactive wastes for providing investigation were used evaporator concentrates from different power stations. Properties and chemical composition of evaporator concentrates are given in Tab.1.

Table 1
Chemical composition of evaporator concentrates

Liquid I		**Liquid II**		**Liquid III**	
Salts	Weight (g/L)	**Salts**	Weight (g/L)	**Salts**	Weight (g/L)
H_3BO_3	69.2	**H_3BO_3**	123.0	**Salt content, g/l**	356
$Na(NO_3)$	131.5	**$Na(NO_3)$**	280.6	**NO_3 content, g/l**	180.0
NaCl	20.3	**NaCl**	33.2	**SO_4 content, g/l**	5.9
$Na_2(SO_4)$	18.6	**$Na_2(SO_4)$**	28.9		
$CaCl_2$	2.5	**$Na_3(PO_4)$**	3.4		
$CuCl_2$	2.4	**$CuCl_2$**	3.2	**Specific activity, Bq/kg**	
Fe_3O_4	5.7	**Fe_3O_4**	7.7	**Cs- 134**	
$Na(C_2H_2O_4)$	6.9	**$Na(C_2H_2O_4)$**	8.9	**Cs- 137**	3.33.E+05
$Cs(NO_3)$	15.0	**$Cs(NO_3)$**	14.6	**Co- 60**	1.96.E+07
$Sr(NO_3)$	17.5	**$Sr(NO_3)$**	12.0		1.92.E+04
$Co(NO_3)$	13.2	**$Co(NO_3)$**	12.4		

As it shown in Table 1, Liquid I and Liquid II are boron-containing wastes, Liquid III is nitrate based concentrate. It also should be admitted that Liquid I and II are differ not only in density (302 and 527 g/l respectively) of concentrate but also in chemical composition.
As a binder material for solidification of the wastes it was used alkali activated cement according to DSTU B V.2.7:181 with different compositions.
As components of alkali activated cements were used ground granulated blast-furnace slag with specific surface 450 m^2/kg and alkaline components (two types).
To increase liquid to solid ratio in the reason to increase waste loading in the final product were used kaolin and sodium bentonite).
As admixtures (Ca-containing components) to neutralize boron components were used OPC Grade 52.5 and $Ca(OH)_2$.
Leaching of radioactive components was tested according to GB 7023 and GB 14569 demands. Testing time: 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42 days, monthly thereafter up to 12 months. Demands: at 42 days: Cs-137: $1.0x10^{-3}$ cm/d; Sr-90: $6.0x10^{-4}$ cm/d.
Service properties of the final products were tested according to GB 14569 standard.

3. Results and discussion

The main difference of present study from the previous works is that here were used were high liquid/solid ratio (evaporator concentrate solutions/solid constituents). High ratio resulted in very high flow of grouts (flow of Vicat device ring), influencing then on service properties (mechanical strength, leaching, porosity, freezing/thaw resistance and other properties). So, the main focus in the study was made at technology of grouts flow reducing.

Boron-containing wastes

In the process of solidification of boron-containing evaporator concentrates the most important questions are neutralization of boron (preventing hardening) and neutralization of acid pH of the waste.

According to investigation results pH value of the Liquid I was 7 and pH of the Liquid II was 5. These could make problems for the final product hardening, because alkaline environment of the cement could be destroyed by the waste. To prevent these problems, initial solution of Liquid I and Liquid II were modified by adding caustic soda in quantities 30 g/l and 40 g/l respectively. After this, pH value of the Liquid I became 11 and pH of the Liquid II became 8-9.

The other problem is boron content. As it were mentioned, boron makes radicals with the calcium from cement components preventing hardening of the grout. So, it is necessary to add to the composition some more calcium in the reason to bond boron component and to have enough calcium for normal hardening of the cement. It is possible to be done by adding OPC or calcium hydroxide as a calcium reach sources. Results of the grout mix design using Liquid I and Liquid II are given in Tab. 2 and Tab.3.

Table 2

Optimization of grouts compositions on Liquid I

Composition	Composition, % by mass			
	3-9-1	3-9-2	3-9-3	3-9-4
S-1 (slag)	48	48	48	48
Alkaline component 1	12	12	12	12
Bentonite	30	-	-	30
Kaolin	-	30	-	-
Metacaolin			30	-
$Ca(OH)_2$	10	10	10	10
liquid/solid ratio	0.92	0.92	0.92	0.92
Flow	200 mm	195 mm	165 mm	220 mm
Salt content	13.3 %			
Initial setting time	4 hours			
Final setting time	≤ 20 hours			
Compressive strength, MPa	7 days			
	2.51	5.25	3.31	6.38
	28 days			
	10.5	12.0	9.9	10.3

Analysis of taken results suggested to show that the point of view of 7 days and 28 days strength optimal grout composition is 3-9-2. This composition could be recommended to test all the service properties.
Analysis of results of grouts composition optimization using Liquid II suggested to show that optimal quantity of $Ca(OH)_2$ in the grout composition is 10 % by mass. Lower content of this admixture causes problems with setting times so as with the strength. Traditionally it is known that bentonite is the best absorber comparing with kaolin, but in our case situation is totally differ. Kaolin provides the lowest flow of the grouts, that could be probably explained by higher fineness of this clay.

From the point of view of compressive strength at the age of 7 and 28 days optimal compositions are 4-9-1 and 4-9-B, that could be recommended for studying all the service properties.

Table 3.

Optimization of grouts compositions on Liquid II

Composition	Composition, % by mass						
	2-9-1	2-9-2	2-9-3	2-9-4	2-9-5	4-9-1	4-9-B
S-1 (slag)	63	68	58	63	63	58	58
Alkaline component 1	12	12	12	12	12	12	12
Bentonite	15	15	20	20	15	-	20
Kaolin	-	-	-	-	-	20	-
$Ca(OH)_2$	10	5	10	5	10	10	10
liquid/solid	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84
Flow	190 mm	170 mm	175 mm	165 mm	190 mm	170 mm	160 mm
Salt content	20	20	20	19.2	20	20	20
Init.set. time	Over 2 hours						
Final setting time	≤ 20 hours	3 days not hardened	≤ 20 hours	3 days not hardened	≤ 20 hours	≤ 20 hours	≤ 20 hours
Compressive strength, MPa	7 days						
	6.5	poor	6.6	poor	7.5	4.69	4.83
	28 days						
	10.0	-	10.3	-	9.9	18.5	19.2

Nitrate containing wastes

Nitrate containing evaporator concentrates are differ from boron-containing wastes and needs other methods of solidification to be used. The main difference is that nitrate containing wastes have pH value about 11-12, so there is no need to use any technologies of increasing alkalinity of solution. However, there are still exist problem with high flow of the grout in the given liquid/solid ratio. This problem could be solved by increasing amount of clay in the grout composition. The best results of reducing of flow with Liquids I and II were achieved with kaolin admixture. So, for the grout on Liquid III basis was taken also kaolin.
Results of the grout mix design using Liquid III are given in Tab.4.

Table 4.

Optimization of grouts compositions on Liquid III

Composition	Composition, % by mass			
	5-9-1	5-9-2	5-9-3	5-9-4
S-1 (slag)	59	59	63	57
Alkaline component 1	8	8	-	10
Alkaline component 2	-	-	4	-
Kaloin	30	30	30	30
OPC	3	3	3	3
Liquid/Solid	0.8	0.72	0.9	0.8
Flow	275 mm	230 mm	225 mm	280 mm
Salt content	12.98	12.2	13.8	12.98
Initial setting time	After 6 hours not hardened			
Final setting time	≤20 hours			
Compressive strength, MPa	7 days			
	12.38	15.06	18.31	10.69
	28 days			
	15.2	17.8	21.5	13.1

Analysis of taken results shows that optimal grout composition from the point of view of compressive strength, early strength gain and composition of the cement is composition 5-9-3. This composition was recommended to test service properties.

Tests of the service properties

Studies of service properties of the final products suggested to show that al the compositions under study met requirements of standard. There was no free liquid appearance observed during 7 days of study. Also crash test of the specimens (dropping from 9 meters height with no seriously damages of the form) shows that all the compositions met the requirements.

Leaching of radioactive elements was studied on cylinder specimens with diameter 4.8 cm and height about 5 cm. Cylinder were storied in different containers with de-ionized water and this water was changed in the set dates. The results of the test and characteristics of specimens are given in Table 5.

Analysis of taking results made it possible to calculate leaching at the age of 42 days. The results made it possible to make a conclusion that all compositions under study met requirements to the leaching of compositions. The best leaching properties could be achieved in case of using sodium bentonite as a constituent of the grout. Cs content in grams was calculated according to the formula $\mathbf{Cs=L*V_l}$, where L – leaching from the specimen, V_l – volume of leachant.

Table 5.
Cumulative leaching from the final products

Composition	Salt content, % by mass	Open surface (volume) of specimens, cm^2 (cm^3)	Leaching of Cs from specimen in water at 42 days, g	Cs^+ content in initial solution (KO), g/l	Cs content, in specimen, g	Cumulative leaching. at42 days (P_{42}), cm
3-9-1 (300 g/l)	12.15	98.219 (74.747)	$7.58 \cdot 10^{-5}$	10.23	0.556	0.103
3-9-2 300 g/l)	12.15	101.252 (78.235)	$6.70 \cdot 10^{-5}$	10.23	0.555	0.084
4-9-1 (500 g/l)	18.62	98.508 (75.079)	$9.60 \cdot 10^{-5}$	9.95	0.495	0.101
4-9-B (500 g/l)	18.62	101,252 (78.235)	$8.70 \cdot 10^{-5}$	9.95	0.538	0.093
5-9-3	12.61	98.219 (74.747)	$2.21 \cdot 10^{-4}$	10.23	0.556	0.112

Openness and penetration

According to the demands, maximal openness of the final product has to be not more than 0.379 (37.9% by volume). Tests were done using method of mercury porosimetry. The results of the study are given in Tab. 6 and in Figure 1.

Table 6
Results of tests on openness and penetration

Composition	Interparticle porosity %	Intraparticle porosity, %	Theoretical porosity, %	Total porosity, %
3-9-2	0.48	19.77	25.44	20.25
4-9-1	0.91	12.96	14.53	13.87
4-9-1-2	0.66	13.02	13.76	13.68
5-9-3	0.68	29.78	26.06	30.46

Taken results suggested to show that all the final products under study met requirements of Standard. All the final product compositions had total porosity (by mercury porosimetry) less than 37.9% by volume, that witnesses about dense structure and leads to achieve high durability properties of the materials in the late terms of exploitation.

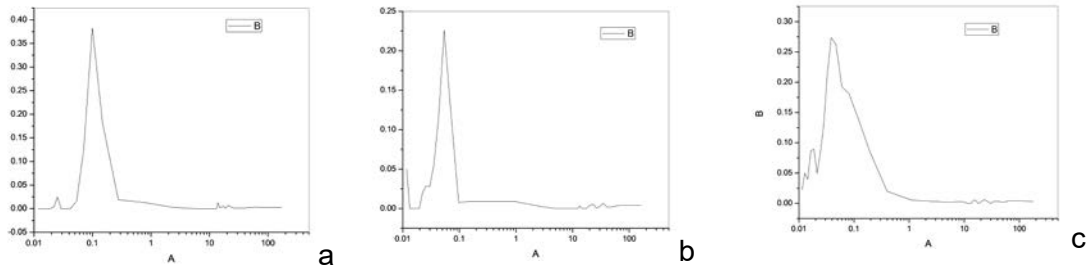


Fig. 1. Pore distribution in the final products: a) 3-9-2; b) 4-9-1; c) 5-9-3.

Freezing-thaw resistance

Freezing/thaw resistance of the final product samples were done according to the Standard demands (5 cycles) and also after 10 cycles of freezing/thaw. Results of provided studies are given in Tab. 7.

Table 7.
Freezing/thaw test results

Composition	Compressive strength (Control) (MPa)	Compressive Strength After 5 cycles (MPa)	Compressive Strength After 10 cycles (MPa)	Strength loss (5N/10N), %
3-9-2	12.0	11.4	9.1	5.0/24.1
4-9-1	18.5	17.0	16.3	8.1/11.9
4-9-1-2	19.2	17.9	21.3	6.7/+10.9
5-9-3	21.5	18.9	16.1	12.1/25.1

Results of tests shows that all compositions met requirements of standard (passes 5 cycles and 10 cycles) – compressive strength losses not overreach 25% of control specimen strength.

Resistance for long-term storage in water

Specimens of developed final products were placed to the de-ionized water in after 28 days storing in exicator. Results of the tests are given in Table 8. Photos of the specimens after tests are given in Fig. 2.

Table 8.
Results of tests on resistance for long-term storage in water

number	First quality	Quality (after 90d)	Compressive (MPa)	Strength changes, %
3-9-2	429/411	428/409	12.3	+02.50
4-9-1	461/481	456/472	15.3	-17.29
5-9-3	434/436	431/432	21.0	-02.32

a)

b)

c)

Fig. 2 Photos of specimens after tests on long-term storage in water:
a) 3-9-2; b) 4-9-1; c) 5-9-3.

As it seems form the results, all compositions under study met requirements of the Standard because they have no surface damages and also have no strength loses more than 25% comparing to control specimens.

Conclusions

Results of work suggested to show possibility to create effective grouts with high radioactive waste loading using different types of evaporator concentrates. Firstly were shown possibility to increase waste loading up to the 20% by mass without losses of service properties. Treatment of evaporated concentrates with boron components is possible only in the case of increasing pH value of solution and adding extra sources of calcium. It is shown that all the compositions beside of evaporator concentrate type met requirements of standard.

Literature

[1]. Varlakov, A.P. Scientific background of unified technology of radioactive wastes solidification. DSc thesis. Moscow, Russia, 2011.

[2]. Glukhovsky, V.D. Ancient, Modern and Future Concretes. Proceed. 1st Intern. Conf. "Alkaline Cements and Concretes", Kyiv, 1994, S 1-9.

[3]. Shi, C., Roy, D., Krivenko P. Alkali-Activated Cements and Concretes. Taylor & Francis publish, 2006.

[4]. Krivenko, P.V., Skurchinskaya, J.V., Lavrinenko, L.V. Environmentally safe immobilization of alkali metal radioactive waste within alkaline binder, Tsement, 3 (1993), S. 31-33.

[5]. Krivenko, P.V., Skurchinskaya, J.V., Lavrinenko, L.V. Environmentally safe immobilization of alkali metal radioactive waste. Dundee, Scotland, S. 1579-1587.

[6]. Skomorokhova, S.M., Bogdanivich, N.G. and others. Cementing practice development in the field of RAW conditioning // Innovation potential. – No4.- 2010. S. 34-37.

[7]. Gorbunova, O.A.. Protection of cemented radwaste from microbiological corrosion // Environmental safety. - No3 – 2010. S. 126-130.

[8]. Final report under the Contract for Consultant`s services. Contract C-1/9/071 “Package “D2” Definition of the recopies of the LRTP Final Product”.

Ansprechpartner/ Autors:

[1]Professor DSc(Eng) P. Krivenko pavlo.kryvenko@gmail.com
[1]PhD O. Petropavlovskii petropavlovskii@mail.ru
[1]PhD O. Kovalchuk sahi@bigmir.net
[2]Professor PhD H. Cao caohl@hit.edu.ua
[2]Professor PhD L. Weng leeweng@126.com

[1]V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials (SRIBM),
Kiev National University of Civil Engineering and Architecture
Povitroflotskii prospect 31
03037 Kyiv
Ukraine
[2]Advanced Materials Research Institute
Shenzhen Academy of Aerospace Technology
The Tenth Kejinan road, High-Tech zone
Nanshan district, 518057 Shenzhen
P.R. China

Schneider, N., Stephan, D.

Langzeitverzögerung von Hüttensandmehl und dessen Wiederanregung

1. Einleitung

Das Ziel des Projektes ist eine lagerfähige und verzögerte Bindemittelsuspension herzustellen, die dann mit einer alkalischen Lösung zur Hydratation angeregt wird. Dabei ist ein Hüttensandmehl (HSM) das Bindemittel, eine Lösung aus D-Gluconsäure der Verzögerer und Natronlauge (NaOH) der Anreger. Dieses Konzept kann als mineralisches Zwei-Komponenten System als Spezialbindemittel zum Einsatz kommen.

Der erste Teil des Beitrags behandelt die Wirkung der drei untersuchten Verzögererkonzentrationen, von 1,00, 0,25 und 0,05M.-% (1,00; 0,25; 0,05%A). Dabei wird die mögliche Hydration via Kalorimetrie analysiert, die Umsetzung des Verzögerers durch den Gehalt an nicht ausblasbarem organischen Kohlenstoff (N-POC) bestimmt, die Zusammensetzung der Porenlösung mittels optischer Emissionsspektroskopie durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) untersucht sowie die Methoden der Thermogravimetrie (TG) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Bestimmung des gebundenen Wassers bzw. Darstellung der Hydratationsprodukte eingesetzt. Die Untersuchungszeitpunkte nach Zugabe der Verzögererlösung sind 0, 1, 3, 7, 14, 21 und 28d. Im zweiten Teil wird ein verzögertes System an den zuvor genannten Tagen mit zwei NaOH-Konzentrationen von 30M.-% (An1) und 50M.-% (An2) zur Hydratation angeregt. Die verzögerten Proben werden nach den unterschiedlichen Lagerungszeiten rheologisch durch die Bestimmung des Ausbreitmaßes kontrolliert. Nach Anregung wird die Hydratation mittels Ultraschall (US), TG und REM gemessen, zusätzlich wird der Erfolg der Hydratation mit den Festigkeiten nach 7, 28 und 90d ermittelt.

Die Verzögerung einer Suspension aus HSM ist notwendig, da sich die aus dem Herstellungsprozess generierte Glasstruktur des Hüttensandes beim Kontakt mit Wasser teilweise löst und sich Hydratationsprodukte bilden. Effektiver geschieht dies durch die Verwendung eines alkalischen Anregers. [1, 2]

Die Verzögerung von Portlandzement (PZ) kann durch Unterbindung der Hydratation der aluminatischen und silikatischen Phasen erfolgen [3, 4]. Dadurch wird die dormante Periode der Hydratation verlängert und die Bildung von Ettringit und festigkeitsgebenden Calciumsilikathydrat-Phasen (C-S-H-Phasen) unterbunden [4, 5]. Viele organische Verzögerer beruhen vermutlich auf der Wirkungsweise eines starken Komplexes zwischen Calcium und Verzögerer [5, 6]. Tritt die Hydratation ein, äußert sich dies in der Zusammensetzung der Porenlösung, z.B. steigt der Gehalt an Alkalien wie K und Na an, während der des Ca und S abfällt [6, 7]. Wegen der sich stark ähnelnden Hydratationsprodukte von PZ- und HSM-Systemen [1, 2, 8] kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die Funktion des Verzögerers ähnelt.

Aufgrund der Zugehörigkeit der D-Gluconsäure zur Gruppe der Carbonsäuren und der damit verbundenen Wirkungsweise der elektrostatischen und sterischen Abstoßung in alkalischen Bindemittelsystemen [9], ist eine Kontrolle möglicher verflüssigender Wirkungen sinnvoll [5]. Weitere Verzögerereffekte, gerade eine Verlängerung der dormanten Periode und des damit verbundenen späten Anstiegs des Hydratationsablaufs, lassen sich mittels US und einem möglichen s-förmigen Verlauf nachweisen [10, 11].

Manche Verzögerer können bei bestimmten Konzentrationen nach ihrer Überwindung zur Steigerung der Festigkeitsentwicklung führen [5, 6]. Bei hohen Konzentrationen kann es jedoch auch zu ungewollten Langzeitverzögerungen kommen (PZ mit Saccharose als Verzögerer), bei dem das Bindemittel erst nach geraumer Zeit erstarrt [5, 6].

Die Anregung von Bindemittelsystemen wird beim Recycling von Betonresten verwendet [5]. Durch Zugabe von Frischbeton wird der pH-Wert der verzögerten Mischung erhöht und freie Ca^{2+}-Ionen in das System eingebracht, die vom Verzögerer aufgebauten Komplexe werden so durchbrochen [3, 5]. Pacheco-Torgal et al. [12, 13] berichten, dass die Art des Anregers und dessen Konzentration die wesentlichen Einflussfaktoren der Anregung von HSM sind. Wahrscheinlich kann bis zu einer bestimmten Grenze der Konzentrationssteigerung die Festigkeit erhöht werden [12, 13]. Als Hydratationshauptprodukt sind bei der Anregung von HSM mit NaOH, C-S-H- und C-S-A-H- Phasen sowie in Abhängigkeit des Magnesiumanteils auch Hydrotalcite zu erwarten [12, 13].

2. Versuchsdurchführung

Zuerst wurde eine Langzeitverzögerung einer Suspension aus HSM und D-Gluconsäure verwirklicht. Damit konnte nach zusätzlicher Stabilisierung durch Cellulose die Anregung mit einer alkalischen Lösung durchgeführt werden.

2.1 Ausgangsmaterialien

Die Ausgangsmaterialien der verzögerten Suspension mit einem Wasser-Bindemittelwert (w/b-Wert) von 0,35 sind HSM und eine Lösung des Verzögerers D-Gluconsäure. Dessen Zugabe erfolgte direkt nach einer vorherigen Auflösung in demineralisiertem Wasser. Das verwendete HSM hat eine einfache Basizität (CaO/SiO_2) von Ø 1,17 (oberhalb des deutschen Mittelwertes [8]). Weitere Hauptbestandteile sind Aluminiumoxid und Magnesiumoxid. Die Reindichte des Stoffs liegt bei Ø 2,95kg/dm³, dessen Feinheit beträgt Ø 3514cm²/g (Blaine). Die D-Gluconsäure hat eine Konzentration von 50M.-%, mit einer Dichte von 1,24kg/dm³ und einem pH-Wert von 1,82. Die zur Stabilisierung genutzte Methylcellulose weist eine Dichte von 1,39kg/dm³ bei einer maximal einstellbaren Viskosität von 24600mPa*s auf. Die Anregerlösungen wurden mit NaOH-Pellets (Reinheit >99M.-%) hergestellt, wodurch sich pH-Werte von >14 ergaben.
Die Konzentrationen der eingesetzten Verzögererlösungen (1,00; 0,25; 0,05%A) beziehen sich auf die jeweilige Wassermenge. Die Konzentration der Cellulose von 0,10M.-% bezieht sich auf die verzögerte Gesamtmasse. Die beiden verschiedenen Anregungen erfolgten mit einem Anteil von ca. 9,9M.-% zur angeregten Gesamtmasse.

2.2 Versuchsbeschreibung

Der Wärmefluss wurde bei 20°C mit Quarzsand als Referenz in einem isothermen Kalorimeter (MC-CAL/100P, C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH) gemessen. Dazu wurde 10g HSM und 3,5g Flüssigkeit in einem Vortexmischer bei 2500U/min für 1min vermischt. Die Datenerfassung erfolgte jede Minute über 21d.
Die Messung von N-POC (TNM-L, Shimadzu) und ICP-OES (Ciros Vision, Spectro) wurde je Probe dreifach bestimmt. Das Probenmaterial (1000g HSM, w/b-Wert 0,35) wurde nach Herstellung im Mörtelmischer bei 140U/min (3min mit 1min Pause) luftdicht in Kunststoffgefäßen bei 20°C gelagert, bevor die Porenlösung mit einer Laborzentrifuge (4000U/min für 5min, 4-16K von Sigma) zum jeweiligen Messzeitpunkt generiert wurde. Anschließend wurde sie gefiltert (Cellulosenitrat, 0,45µm) und mit einer Stammlösung (Reinstwasser, Salzsäure, Yttrium) auf 1:50 verdünnt. Die Salzsäure konserviert die Probe und das Yttrium dient der ICP-OES-Messung als Standard.
Die Analysen von TG (TG 209 F3 Tarsus, Netzsch) und REM (S-4000, mit kalter Feldemissions-Kathode, Hitaschi) wurden gleichermaßen für den verzögerten und angeregten Zustand eingesetzt. Nach Probengewinnung, sind die Proben durch Vakuumgefriertrocknung vom chemisch ungebundenen Wasser befreit worden. Die Proben für die TG-Analyse wurden via Scheibenschwingmühle auf ca. 6900cm²/g (Blaine) aufgemahlen. Deren Messung erfolgte mit einer Heizrate von 10K/min von Zimmertempe-

ratur bis 1000°C. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Sekundärelektronendetektor bei einer Spannung von 20kV und einem Unterdruck von ca. $1*10^{-6}$mbar durchgeführt.
Vor den Versuchen zur Anregung wurde das verzögerte Gemisch zur Vermeidung von Sedimentation mit Hilfe von Methylcellulose bei reduziertem w/b-Wert optimiert. Dazu kamen Zentrifugationsversuche und Zeitreihen des Ausbreitmaßes zum Einsatz.
Als Grundlage der Versuche zur Anregung wurde die optimiert verzögerte Masse (HSM, Verzögererlösung, Methylcellulose) für alle Messzeitpunkte gleich, zu 1l und einem w/b-Wert von 0,30 im Mörtelmischer über 4min bei 140U/min, hergestellt. Die Lagerung erfolgte luftdicht bei 20°C. Am Ende der Lagerung wurde die Masse 1min aufgemischt und anschließend 0,6l der verzögerten Suspension mit der Anregerlösung ebenfalls für 1min vermischt. Durch die Anregerzugabe ergeben sich neue w/b-Werte, für An1-Systeme 0,40 und für die von An2 0,37.
Die Ausbreitmaßversuche der Verzögerungen geschahen nach Lagerung bei Normklima (20°C, 65% rel. Luftfeuchte) mit einem automatischen Ausbreittisch, angelehnt an DIN EN 1015-3 [14]. Abweichend erfolgte eine Einfachbestimmung sowie die Erfassung der Abmessungen vor und 5min nach Schlägen, zur Feststellung von Thixotropie und Absonderungen. Die US-Messung (Ultratest IP-8, Büssenschütt) der angeregten Proben erfolgte zweifach, dazu wurde das Probenmaterial verdichtet und vor Austrocknung geschützt. Das Messsignal wurde jede Minute über 7d erfasst.
Die Festigkeit der angeregten Mischungen sind nach 7, 28 und 90d (Model 2060, Toni Technik), in Anlehnung an DIN EN 196-1 [15], geprüft worden. Aus Gründen der praxisnahen Darstellung wurden Abmessungen (2*2*2cm³), Entformzeitpunkte (Referenz 3d, angeregte Mischungen 7d nach Herstellung), Lagerungsart (20°C, 100% rel. Luftfeuchte) und keine Verdichtung abweichend zur Norm verwendet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen bei höchster Verzögererkonzentration einen bis zum Messende inaktiven Hydratationszustand. Wird jedoch ein hochkonzentrierter alkalischer Anreger zugeführt, aktiviert dies die Hydratation. Dabei ist An2 der effektivere Anreger und erreicht gegenüber An1 ein schnelleres Erstarren, höhere absolute Festigkeiten und ein durchweg dichteres Gefüge mit mehr Hydratationsprodukten.

3.1 Verzögerter Zustand

Abb. 1 zeigt bei der Verzögerung von 1%A keinen maximalen Wärmefluss mit der damit verbundenen Accelerationsperiode. Eine Reduktion des Verzögerers (0,05%A) und die Probe ohne Verzögerer (Referenz) besitzen Ähnlichkeiten zu einem PZ-basierten System, bzgl. der fünf bekannten Hydratationsphasen [2]. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem Einsatz des Verzögerers die Dauer der dormanten Periode unter Verringerung des maximalen Wärmeflusses gesteuert werden kann [5]. Die Probe mit 0,05%A weist im Vergleich

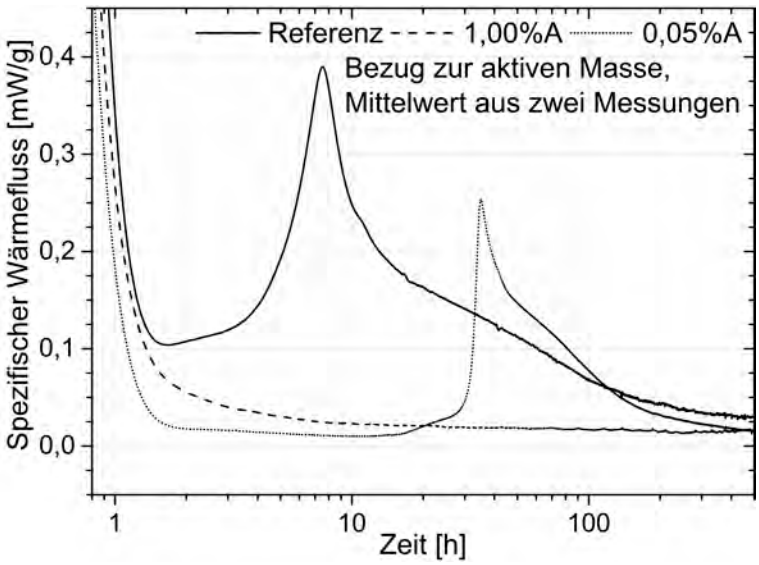


Abb. 1: Spezifischer Wärmefluss von Verzögerungen über 21d

zur Referenz eine Verlängerung (ca. 8h) der dormanten Periode auf und eine Minderung (ca. 0,13mW/g) des maximalen Wärmeflusses.
Tab. 1 zeigt die prozentuale Reduktion der drei Verzögererkonzentrationen in ihrer Porenlösung.

Tab. 1: Verzögererreduktion über 14d (Mittelwert aus 3 Proben)

	1,00%A [%]	0,25%A [%]	0,05%A [%]
%A	/	/	/
0d	41,1	44,3	74,6
1d	72,9	57,3	82,1
3d	71,5	70,5	85,8
7d	71,0	73,4	87,4
14d	73,3	78,8	88,4

Bis zum 1d adsorbiert jeweils ein Großteil des Verzögerers am Bindemittel. Die Probe mit 1%A hat als einzige über den 1d hinaus keine weitere Zunahme der Adsorption, hingegen zeigen die Anderen eine Zunahme bis zum 14d. Das Ergebnis der Probe mit 1%A zeigt wie nach der Kalorimetrie eine bis zum Messende verzögerte Suspension. Festzustellen ist, dass die prozentuale Reduktion des Verzögerers von 1%A nach 1d bzw. 14d, bei den Anderen bereits nach 7d (0,25%A) bzw. 0d (0,05%A), erreicht wird. Daraus ist zu schließen, dass unterhalb einer Adsorption von ca. 75% keine Hydratation eintritt.

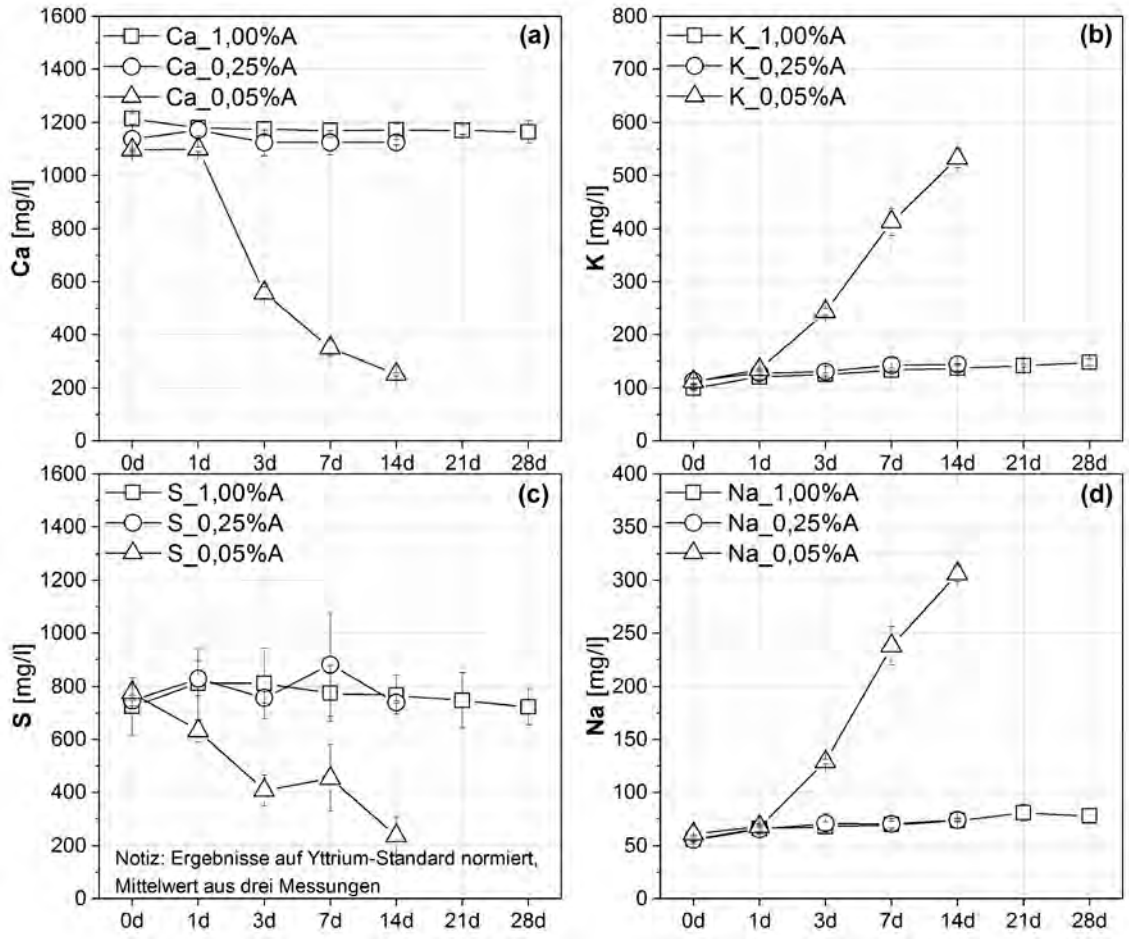


Abb. 2: Elementanalyse von Verzögerungen – Ca (a), K (b), S (c), Na (d)

Die Analyse der Porenlösung von 1%A lässt auch mittels ICP-OES keinen Hydratationsfortschritt erkennen. Abb. 2 zeigt jedoch bei der Probe mit 0,05%A eine Verminderung von Ca an, welches nahezu in jedem Hydratationsprodukt vorhanden ist, mit einer

gleichzeitig einsetzenden Verminderung von S und einer Erhöhung von Na und K. Dieses Verhalten, insbesondere der Anstieg der Alkalien in der Porenlösung, weist auf ein In-Lösung-Gehen des HSM hin [5, 7]. Die aufgezeigten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Verzögerer je nach Konzentration nicht nur die Bildung von Ettringit unterbindet, sondern auch die der festigkeitsgebenden C-S-H-Phasen. Dies geschieht wohl durch eine Komplexbildung des Calciums mit dem Verzögerer [3, 5].

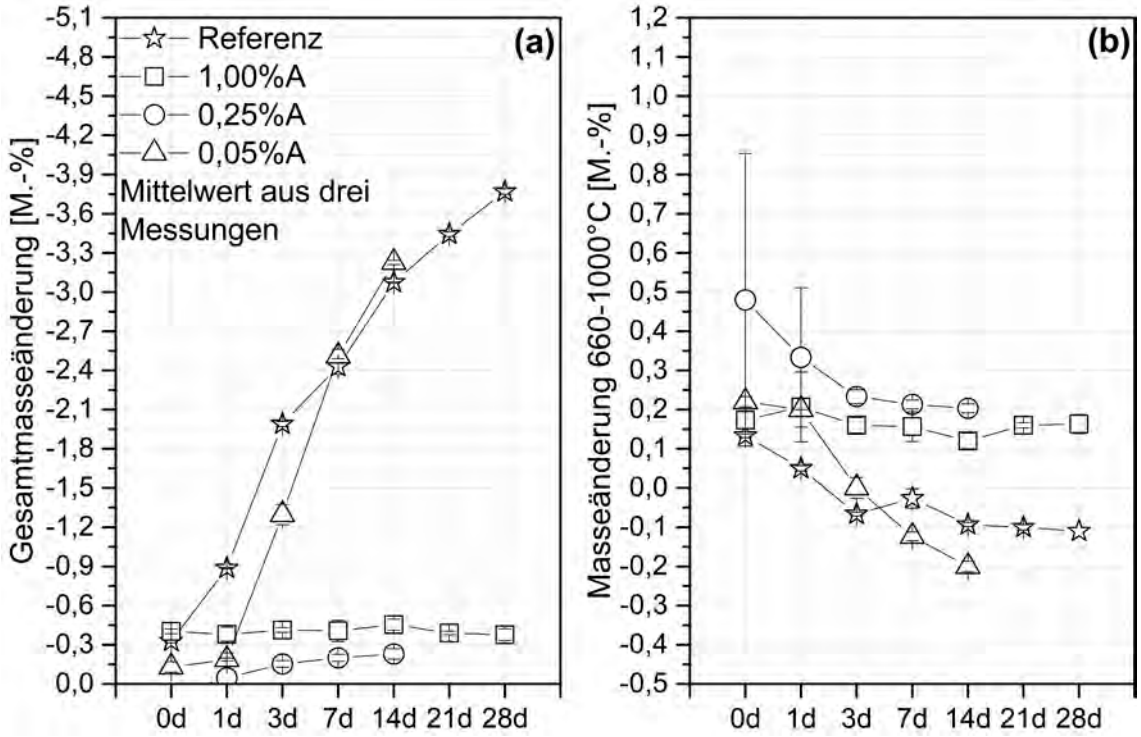


Abb. 3: TG Masseänderungen von Verzögerungen – Gesamt (a) und 660-1000°C (b)

Abb. 3 zeigt in (a) die Gesamtmasseänderung nach TG an und in (b) die Änderung zwischen 660-1000°C. Der Zugewinn resultiert bei den Proben mit 1%A und 0,25%A aus der Oxidation des Sulfits zu Sulfat. Anzutreffen ist diese Eigenschaft beim Rohstoff HSM und Suspensionen die keine Hydratationsprodukte, wie anfänglich entstehendes Ettringit, aufweisen. Folglich ist die Hydratation bis zum Messende unterbunden. Die Probe mit 0,05%A gleicht, nach der am 1d einsetzenden Hydratation, nahezu der Mischung ohne Verzögerer. Dies korreliert mit vorherigen Ergebnissen und zeigt die Verzögererwirkung in Form der Verlängerung der dormanten Periode, ohne nachteilige Einflüsse auf die Masse der Hydratationsprodukte auszuüben.
In Abb. 4 (a) ist das Produkt der Suspension mit 0,05%A nach einer Hydratationszeit von 14d dargestellt. Es ist im Vergleich zu dem losen Haufwerk in (b) ein relativ kompaktes Gefüge, das in einzelnen Bereichen nadelförmige Produkte aufweist, was vermutlich Ettringit ist. Die Probe mit 0,25%A in Abb. 4 (b) zeigt eine Agglomeration und HSM-Körner. Die REM-Analyse verbildlicht die Auswirkungen der Verzögererkonzentrationen, wonach die Probe mit 0,25%A bis mindestens zum 14d nicht hydratisiert ist.
Die Suspension mit 1%A wurde durch Versuche des Ausbreitmaßes und der Sedimentationsstabilität infolge Zentrifugation durch den Einsatz von Methylcellulose so optimiert, dass das System ohne Absonderungen über mindestens 28d stabil war. Damit verbunden war eine Reduktion des w/b-Wertes von 0,35 auf 0,30 mit einer indirekten Reduktion des Verzögerers um 16,7%. Dies erfolgte ohne weitreichende Veränderung der Rheologie, aufgrund der verflüssigenden Wirkung des Verzögerers [5, 9].

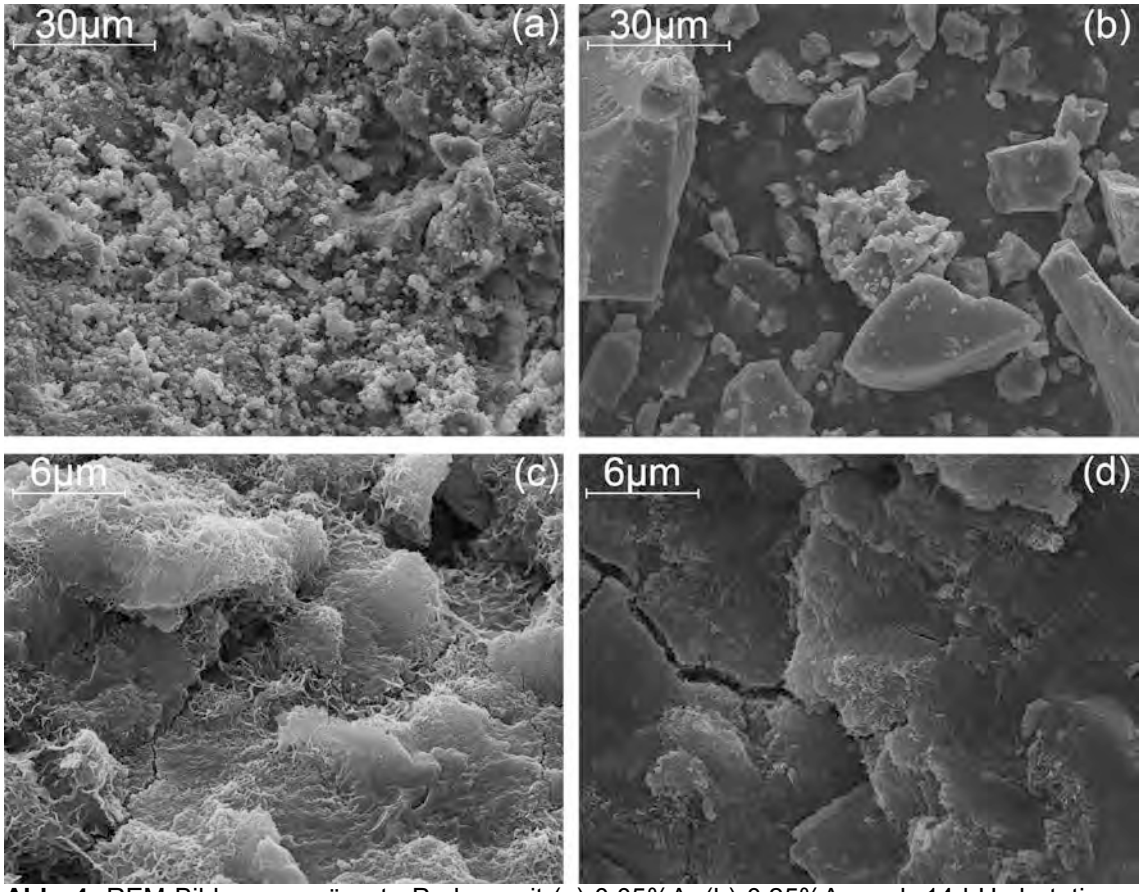


Abb. 4: REM-Bilder – verzögerte Proben mit (a) 0,05%A, (b) 0,25%A, nach 14d Hydratation – 1%A Proben nach 21d angeregt mit (c) An1, (d) An2, nach 28d Hydratation

3.2 Angeregter Zustand

Das Ausbreitmaß der Proben mit 1%A hatten im Durchschnitt ein Maß von 10,5cm vor und 19cm nach Schlägen (Referenz: 10cm und 16cm). Der Unterschied zur Referenz ist allein auf die Zugabe des Verzögerers zurückzuführen [5, 6].

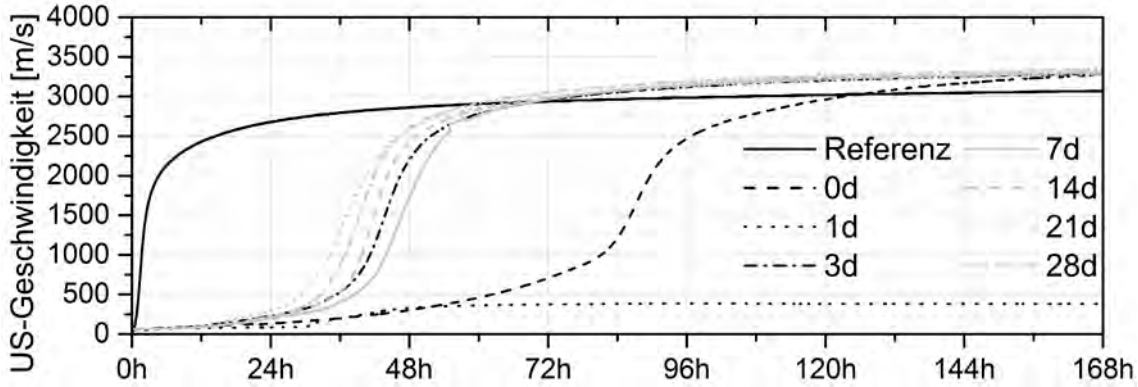


Abb. 5: US-Messung nach Anregung (An2) verzögerter Proben (1%A, 0-28d) über 7d

Abb. 5 zeigt den Hydratationsverlauf der Proben mit 1%A unter Anregung mit An2. Durchweg zeigt sich ein s-förmiger Verlauf, der sich über die dormante Periode, hin zum Erstarrungsbeginn, bis zum Maximalwert der US-Geschwindigkeit erstreckt [10, 11]. Allen Analyseergebnissen der Anregung nach 1d lag eine fehlerhafte Anregung zu Grunde. Die maximalen US-Geschwindigkeiten sind aufgrund des Verzögerereinflus-

ses alle oberhalb der Referenz [10]. Die Proben mit An1 überwanden nicht die dormante Periode, jedoch stieg die US-Geschwindigkeit stetig, was den Hydratationsprozess anzeigt.

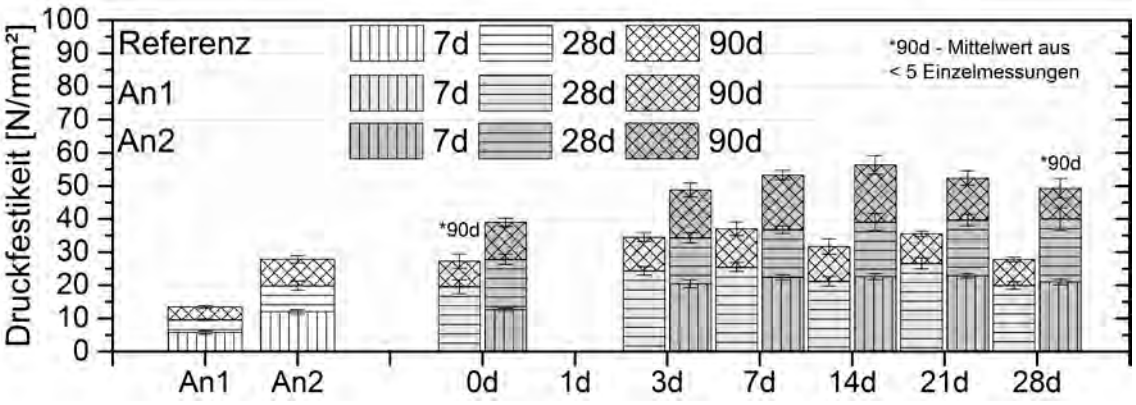


Abb. 6: Druckfestigkeit nach 7, 28 und 90d der Anregungen nach Verzögerung (1%A, 0-28d)

Die Druckfestigkeiten der Anregungen in Abb. 6 übersteigen in den erreichten Absolutwerten alle ihre zugehörige Referenz. Daraus wird ersichtlich, dass der Verzögerer maßgeblich positive Einflüsse auf die erreichbare Endfestigkeit hat [5, 6]. Die Anregerkonzentration beeinflusst entscheidend die Überwindung des verzögerten Zustandes. Daher tritt bei Proben mit An1 ein Ende der dormanten Periode erst nach dem 7d ein.
Mit den Gesamtmasseverlusten in Abb. 7 werden die Ergebnisse der Druckfestigkeit bestätigt. Aufgezeigt wird, dass die Anregungen mit An1 nach 7d tatsächlich Hydratationsprodukte besitzen und keine Verzögerung vorliegt. Dies wird durch einen Vergleich mit der Anregung nach 1d verdeutlicht. Ein Einfluss des Zeitpunktes der Anregung liegt nach den Ergebnissen von US, Druckfestigkeit und TG nur nach 0d vor, wo Verzögerer und Anreger nahezu zeitgleich verarbeitet werden.
Abb. 4 zeigt in (c) und (d) zwei Anregungen mit einer vorherigen Verzögerung von 21d nach 28d Hydratation. Beide Proben sind erstarrt, wobei (c) mit An1 eine porösere Struktur aufweist im Vergleich zu dem recht dichten Gefüge in (d) mit An2. Insgesamt stellen diese Ergebnisse die mögliche Anregung von verzögerten HSM-Suspensionen bildhaft dar, unabhängig von deren Verzögerungsdauer.

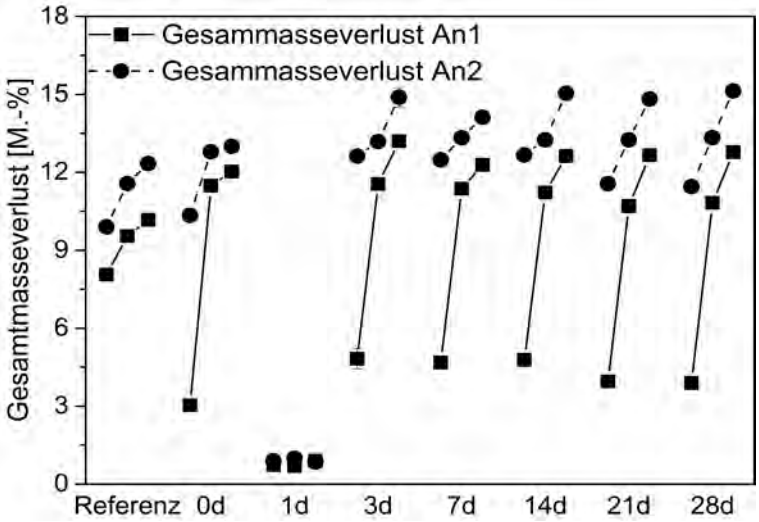


Abb. 7: TG Masseverlust nach Anregung verzögerter Proben (1%A, 0-28d) - nach 7, 28 und 90d (links nach rechts je Probe)

4. Zusammenfassung

Die Analysen der dargestellten Versuche zeigen die Möglichkeit, eine HSM-Suspension über eine Zeit von mindestens 28d zu verzögern und mit einer Lösung aus NaOH zur Hydratation anzuregen. Es hat sich gezeigt, dass eine erfolgreiche Verzögerung anhand der Länge der dormanten Periode charakterisierbar ist, keine in Lösung gehenden Alkalien besitzt und dazu neigt, dass im HSM enthaltende Sulfit zu Sulfat zu

oxidieren. Der Erfolg der Anregung hängt hingegen von der Überwindung der Verzögerung ab. So können wohl die Komplexe aus Calcium und Verzögerer effektiver mit einer hohen Anregerkonzentration überwunden werden.

Danksagung
Der Verfasser dankt den Mitwirkenden für die Unterstützung bei den Versuchen.

Literatur

[1] Ehrenberg, A.; Israel, D.; Kühn, A.; Ludwig, H.-M.; Tigges, V.; Wassing, W.: *Granulated blastfurnace slag: reaction potential and production of optimized cements, part 1,* Cement International 6 (2008) 2, S. 90–96

[2] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton,* 2. Aufl. 2013. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg 2013

[3] Langenfeld, M.; Stark, J.: *Der Einfluß von Verzögerern auf die frühe Hydratation von Portlandzementklinkerphasen - dargestellt in einem ESEM-FEG,* Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar (1998) 1-2, S. 82–90

[4] Stephan, D.; Plank, J.: *Einfluss von Verzögerern auf Alit und Zemente mit unterschiedlichem Gehalt an Klinkerphasen.* In: GDCh-Monographie 2003, S. 31–38

[5] Rickert, J.: *Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement,* Betontechnische Berichte 2001-2003, Düsseldorf 2004

[6] Ludwig, U.; Urrutia, C.: *Zum Mechanismus der Wirkung von Saccharose auf das Erstarren und Erhärten von Zementen,* ZKG International 42 (1989) 8, S. 431–36

[7] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.: *Erstarren von Zement - Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung,* ZKG International 29 (1976) 10, S. 435–42

[8] Ehrenberg, A.; Israel, D.; Kühn, A.; Ludwig, H.-M.; Tigges, V.; Wassing, W.: *Granulated blastfurnace slag: reaction potential and production of optimized cements, part 2,* Cement International 6 (2008) 3, S. 82–92

[9] Rixom, M. R.; Mailvaganam, N. P.: *Chemical admixtures for concrete,* 3rd ed. Routledge New York 1999

[10] Tatarin, R.; Erfurt, W.; Stark, J.: *Kontinuierliche Ultraschalluntersuchungen während der Hydratation von Zementleim, Mörtel und Beton,* ZKG International 57 (2004) 8, S. 69–78

[11] Robeyst, N.; Gruyaert, E.; Grosse, C. U.; De Belie, N.: *Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity,* Cement and Concrete Research 38 (2008) 10, S. 1169–76

[12] Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J.; Jalali, S.: *Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products,* Construction and Building Materials 22 (2008) 7, S. 1305–14

[13] Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J.; Jalali, S.: *Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture,* Construction and Building Materials 22 (2008) 7, S. 1315–22

[14] DIN EN 1015-3 2007-05: *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk – Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch); Deutsche Fassung EN 1015-3:1999+A1:2004+A2:2006*

[15] DIN EN 196-1 2005-05: *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2005*

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Nick Schneider, M.Sc., nick.schneider@tu-berlin.de
Prof. Dr. rer. nat. habil. Dietmar Stephan, stephan@tu-berlin.de
Technische Universität Berlin, Gustav-Meyer-Allee 25 (TIB1-B4), 13355 Berlin

Xhaferri, E; Bier, T. - A.

The influence of the mechanical process, curing condition and activator content in slag-activated binders

Abstract

Alkali-activated slag concretes are being extensively researched because of its potential sustainability-related benefits. As a research effort on developing cementless alkali-activated concrete this paper investigate the behavior of alkali-activated pastes using 100% ground granulated blast furnace slag. The effect of dosage of alkali-activated solution, curing conditions, and mechanical activation via grinding were employed to investigate the durability and microstructure of the pastes. Sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) concentrations of 2.8 and 5% of slag weight were used as alkaline activator to activate ground granulated blast furnace slag (GBFS) and specimens were cured into three different curing conditions. Durability via compressive strength was further tested and some measurements on microstructure by MIP and XRD analysis were performed.

Key Words: mechanical activation, activators, GGBFS, microstructure development

1. Introduction

Recently, great concern for many researches has been the development of cementless concrete to reduce drastically the exhaustion of CO_2 [1]. The greenhouse gas emissions associated with Portland cement production necessitate the development of alternative of cementitious materials to replace a part of OPC concretes, and alkali - activated alumosilicates are among the novel materials that are expected to fit this bill. A great deal of research has therefore gone into developing more these environmentally friendly alternative binders, each with their own unique properties. Alkali activated binders formed primarily of low calcium aluminosilicate reactants are generally referred to as ‘geopolymers’ or alkali activated natural pozzolans. The theoretical basis of geopolimerization as a major reaction mechanism of cementless concrete was established for the first time by the French researcher Davidovits in 1978, who used kaolinite and alkaline activators. Thereafter, this topic was studied by many researchers [2-3]. Most frequently produced from waste materials such as fly ash and slag. Alkali activated slag which has a long history in northern Europe, Scandinavia and the Soviet Union, is receiving increasing attention as an alternative to Portland cement because of its high strength, durability and low environmental impact [4-6]. Its main reaction product is a low crystalline hydrated calcium silicate, like a CSH gel type. This gel phase is different from the one in the Portland cement pastes because it has a low CaO/SiO_2 ratio and some structural differences [7]. Figure 1 shows the schematic process during the activation of the slag.

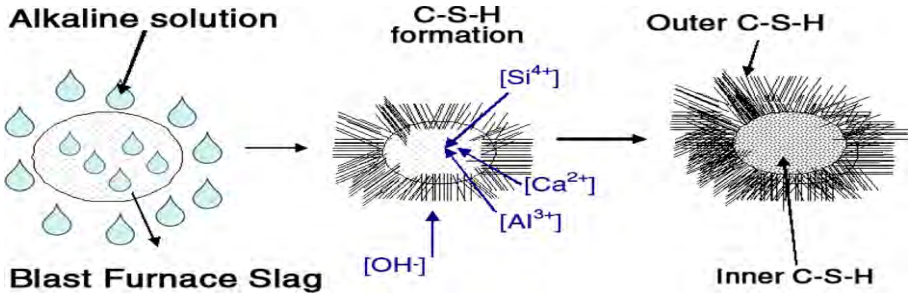


Fig.1. Reaction mechanism in an alkali- activated slag particle

The most widely adopted alkaline activators are MOH-type caustic alkalis and $R_2O \cdot (n) SiO_2$-type silicates, which are used individually or in combination. Here, M denotes the alkaline activator, which is generally sodium hydroxide (NaOH), potassium hydroxide (KOH), sodium carbonate or sodium sulfate containing alkaline metal ions such as Na, K, and Ca serving as an accelerator of the reaction speed by activating Al and Si through a reaction with the binder. The second chemical reaction shows the dissolution of water. The acceleration of the dissolution of water by curing during geopolymerization is known to provide discontinuous gel nanopores to the paste, resulting in a further improvement of the performance of the paste [8]. The effect of activation strongly depends on the physical-chemical nature of the GGBFS, the nature and quantity of the activators and the curing condition. This study presents an investigation on the development of cementless concrete using slag as a binder, this study seeks to investigate changes in strength according to the concentration of an alkaline activator. Also the effect of three different curing conditions was investigated.

2. Experimental program

2.1. Materials

The chemical composition of the slags used in this work is shown in table 1.

Tab.1: Slag chemistry for Lafarge (L) and FEhS (G) slag

	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	MnO	Na_2O	K_2O	FeO	TiO_2	CO_2	H_2O	Blaine
	Wt.- %													cm^2/g
Slag-L	34.26	6.11	9.11	0.58	44.92	3.57	-	-	0.67		0.78	-	-	4313
Slag-G	36.1	6.93	12.6	-	42.5	0.08	0.42	0.24	0.35	0.32	0.47	0.08	0.46	4141

Figure 2 shows the X-ray patterns of G and Lafarge slag. From the results G slag is 100 % amorphous and Lafarge slag is 97 % amorphous and 3 % crystalline.

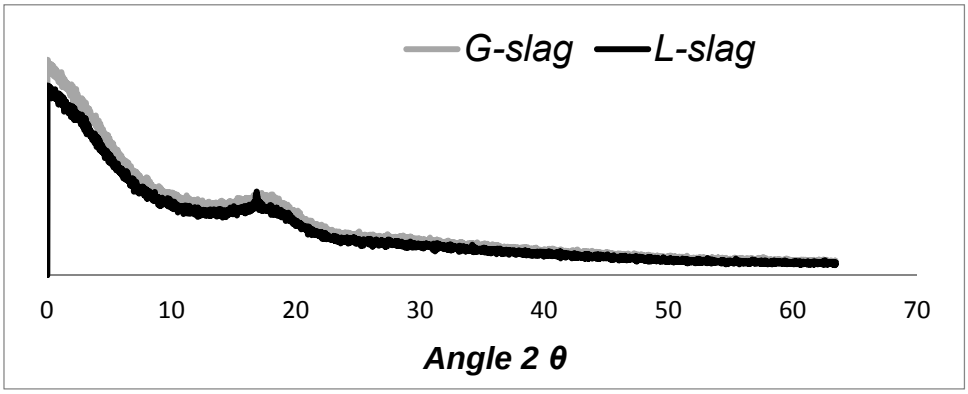


Fig.2: X-ray patterns of G and L slag powder

In this study, the alkaline activation of the slag was carried out using NaOH and KOH pellets which were dissolved into tap water.

2.2. Mixes design and specimen preparation

Mixing of slag and alkaline activators solution were designed. The liquid/binder ratio of 0.35 was used to prepare samples. Two levels of activator concentrations of 2.8% and 5% expressed as percentage of slag weight were studied. Cylinders of 50 mm in diameter and 50 mm in height were cast as tests specimens. During the first 24 h the specimens were left in the mould. After demolding, specimens were cured under water, in a curing container at a relative humidity of about 100% and temperature of 20°C above water and immersed in NaOH solution. Than the specimens were tested for each type after 2, 7 and 28 days of curing.

Alkali activated slag paste were used for isothermal calorimetry studies to evaluate the heat release response of these pastes. A comparison of heat release between AAS activated with two different dosages of alkalis is shown and also a comparison between AAS activated with the same dosage of activator versus different Blaine values of the slag used. The water -to -slag ratio used for the sample preparation was 0.35.

In order to study the effect of the increase of the specific surface area a vibratory disc mill RS 200 was employed. Different grinding times were chosen.

2.3. Test Methods

The compressive strength tests of the cylindrical specimens of 50 mm diameter and 50 mm height were conducted according to ASTM C39 using a TONI Technik device. The compressive strength was determined at the age of 2, 7 and 28 days as shown in figs.2, 3 and 4.

Isothermal calorimetry experiments were carried out using a calorimeter of a triple type as developed by J. Kuzel [10]. The pastes were mixed externally and loaded into the isothermal calorimeter. The time elapsed between the activating solution was added to the powder and the paste loaded into the calorimeter was around 3-5 min. The testes were run for 24, 48 and 72 hours with the calorimeter set at 20°C.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was performed on small samples of pastes after oven-dried at 30 °C for 24 h. A mercury intrusion porosimetry that can generate a

maximum pressure of 414 MPa and evaluate a minimum pore diameter of 0.03 μm was used. The tests were done after 2, 7 and 28 days of hydration.

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to assess weight loss during the controlled heating of the samples in order to identify phases present. Experiments realized under a flowing synthetic air atmosphere and the sample was placed in an open Al_2O_3 pan and heated from the range of 20–1000 °C. Hydrates were estimated from the weight loss measured in the TG curve between the initial and final temperature of the corresponding TG peak.

X-ray diffraction patterns were measured to the powders with a X'PERT Pro MPDPW 3040/60 diffractometer from Panalytical.

3. Results and discussion

3.1. Compressive Strength

The compressive strength of Alkali Activated Slag (AAS) for different concentrations of alkali activator at 2, 7 and 28 days of curing is shown in fig.1. Higher compressive strength was observed with increasing NaOH dosage up to 5 %. Different behavior with an increasing age between two series activated with different dosage of activator was observed.

The blue series, activated with less dosage of activator follows the trend in increasing the compressive strength with the increasing of the age of curing, but with very lower strength values comparing with the red series with 5 % of activator.

Figure 3, 4 and 5 show the compressive strength development for 2 series of AAS with the change on alkali content and on curing condition. The AAS in figure 3 were activated with 2.8 and 5 % of sodium hydroxide and cured above water with r.h.%~100 and T=20 °C. Increasing the dosage of activator leads also to a higher compressive strength due to a higher activation of the slag. Different curing conditions were applied on the series shown in fig.4. Samples were activated with 5 % of sodium hydroxide and cure in two different curing environments, above and under sodium hydroxide solution for the curing time of 2, 7 and 28 days. Higher compressive strength results on the samples cured above the sodium hydroxide solution.

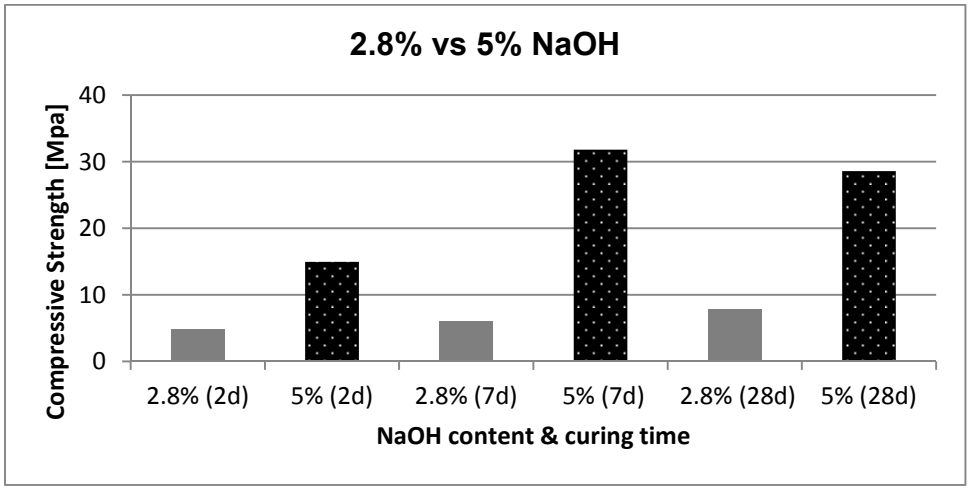


Fig.3: Compressive strength development of AAS with different NaOH dosage vs. ages

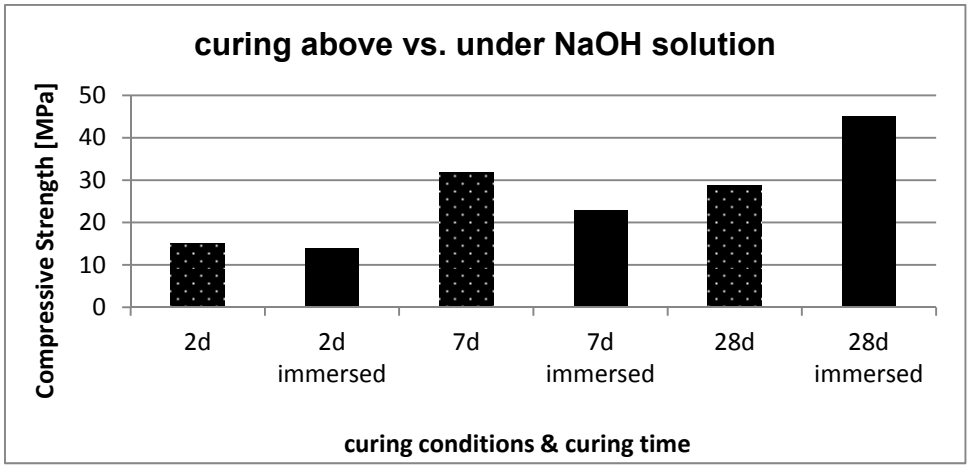


Fig.4: Compressive strength development of 5 % activated AAS vs. two different curing conditions and age

In figure 5 are shown the results on compressive strength for samples activated with 2.8 % sodium hydroxide were cured above and under water. With black column are shown the samples cured above water labeled with A and pattern column show the samples cured under water. All the samples cured above water lead to higher strength values compare with them cured under water.

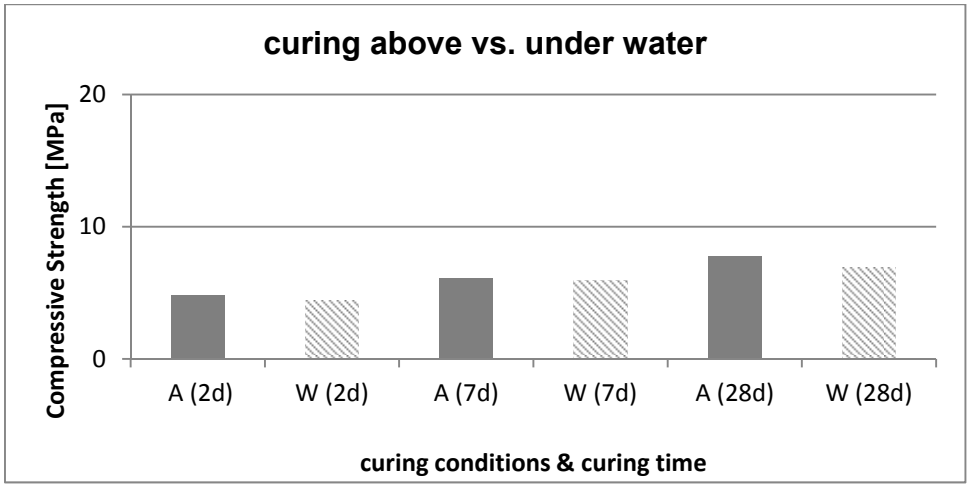


Fig.5: Compressive strength development of 2.8 % activated AAS vs. two different curing conditions and ages

In table 2 is shown the grinding time which was employed to achieve a higher fineness with increasing specific surface area for G slag. A disc mill named as Retzsch 200 was employed.

Tab.2: Grinding times for G slag

Code	Grinding time [min]	Blaine [cm^2/g]
G	-	4141
G5	5	5564
G7	7	5577
G10	10	5713

Figure 6 shows the compressive strength for different fineness of G slag activated with potassium hydroxide.

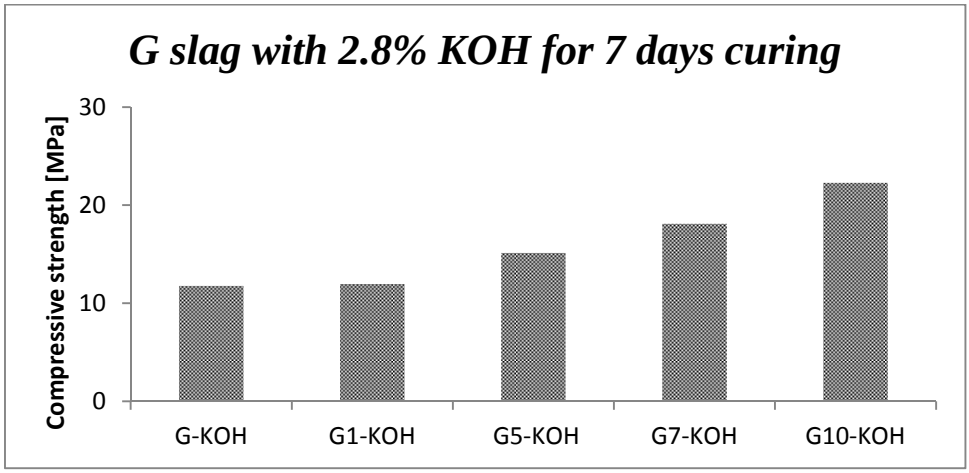


Fig.6: Compressive strength development of KOH-activated G slag grinded for different period

Increasing the specific surface area by grinding leads to an increase of the compressive strength for the samples cured for 7 days above water.

3.1. Heat release rate

In figure 7 is shown the heat release of Lafarge slag samples activated with different dosage of sodium and potassium hydroxide.

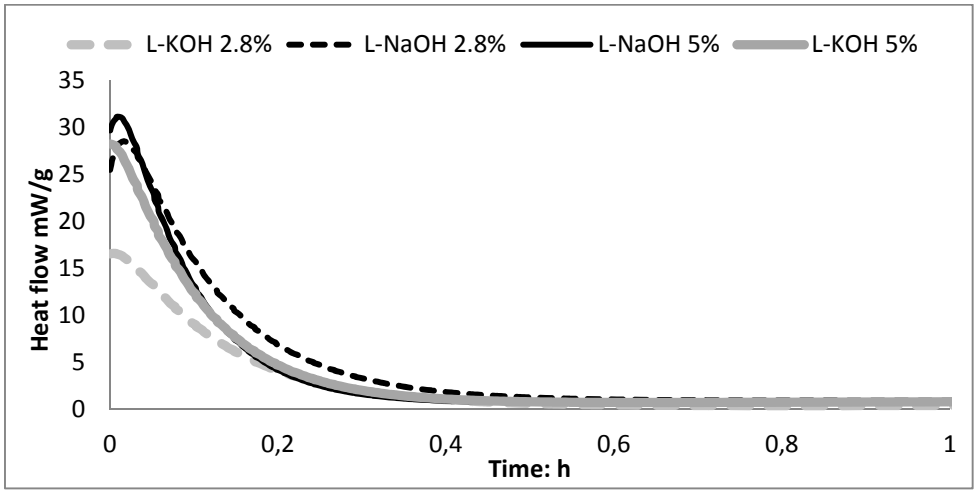


Fig.7: Evaluation of heat release rate on pastes activated with different dosage of NaOH

The binder activated with 5 % sodium hydroxide showed the highest heat release. The difference in heat release between samples activated with sodium hydroxide is less

compared with the heat release of the samples activated with potassium hydroxide. The reason for these is supposedly that the activator NaOH is stronger in the beginning and the dosage effect it is not as big as in case of KOH activator. More hydroxide ions could dissolve the slag glass and the mean reaction as characterized by the heat flow was measured during the first minutes. The distinctive processes identified in a normal cement hydration curve such as dissolution/wetting, induction, acceleration and deceleration stages exist in NaOH-activated slag system but the duration of each of the stages is very short compared to a typical OPC paste.

Fig.8 shows the isothermal heat flow calorimetry of different fineness of G slag activated with potassium hydroxide solution.

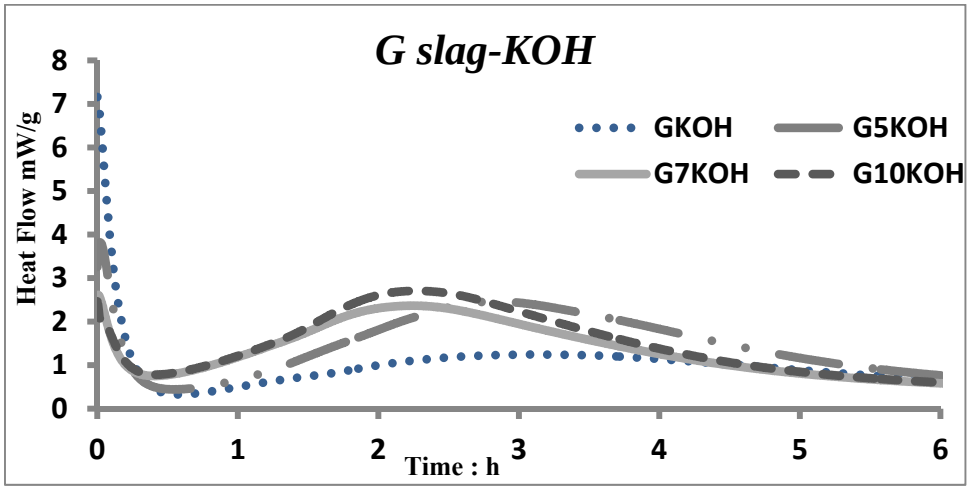


Fig.8: Conduction calorimetry of KOH activated G slag grinded for different periods

The highest heat flow maximum occurred of activating G10 which has the higher fineness. It appears that the increase of grinding time leads to an earlier onset of main peak which is also more intense. It has to be mentioned that the samples were mixed outside the calorimeter (extern method) and therefore it was not possible to follow the first minutes (5 minutes) of the reaction.

3.2. Pore structure on alkali activated pastes

Fig. 9 and 10 show the specific volume versus pore radius for Lafarge slag samples activated with sodium hydroxide. Samples of 2, 7 and 28 days cured above and under water were measured and compare.

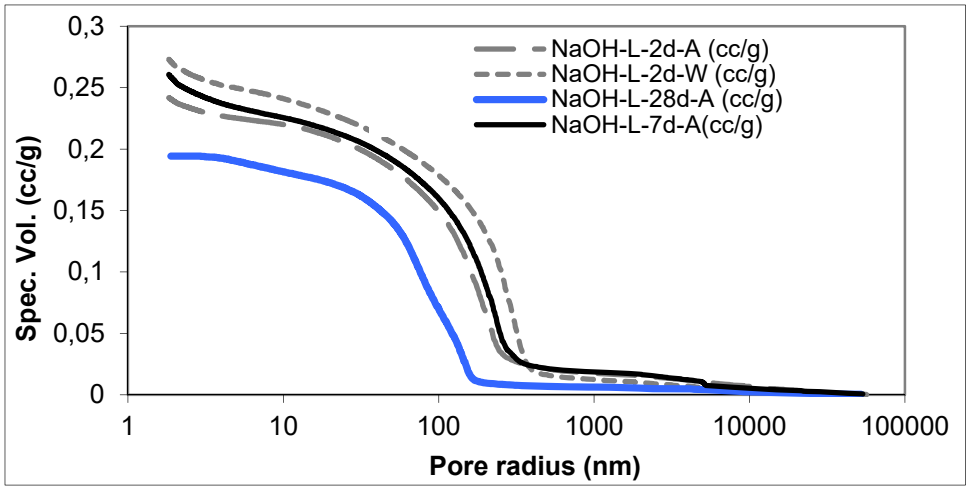


Fig.9: Specific volume versus pore radius for NaOH-L samples cured above and under water

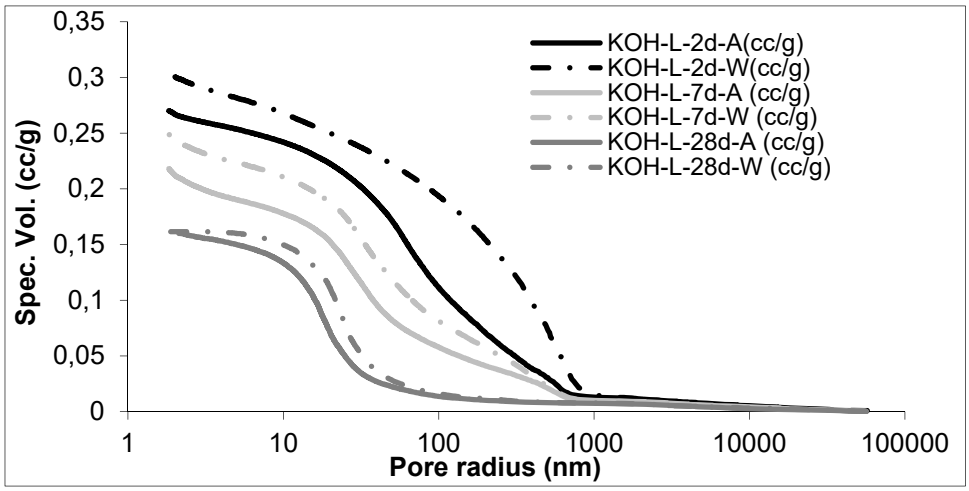


Fig.10: Specific volume versus pore size for KOH-L (2.8%) samples cured above and underwater

The results show increasing pore refinement with increasing age for both curing environments, especially increasing for the samples activated with potassium hydroxide and cured above water. The KOH activator generates the main pore size distribution between 2-1000 nm for 2 and 7 days samples and then shifts to less than 100 nm for 28 days. Main pore size distribution for NaOH-samples of 2 and 7 days is between 2nm and less then 1000nm and it shifts at more than 100nm for 28 days which is more extent compare with samples activated with potassium hydroxide.

3.2. Thermogravimetric measurements

The weight loss curves in the range 20-1000 °C for L-NaOH and L-KOH samples hydrated for 7 days are shown in Fig 11 and 12, respectively.

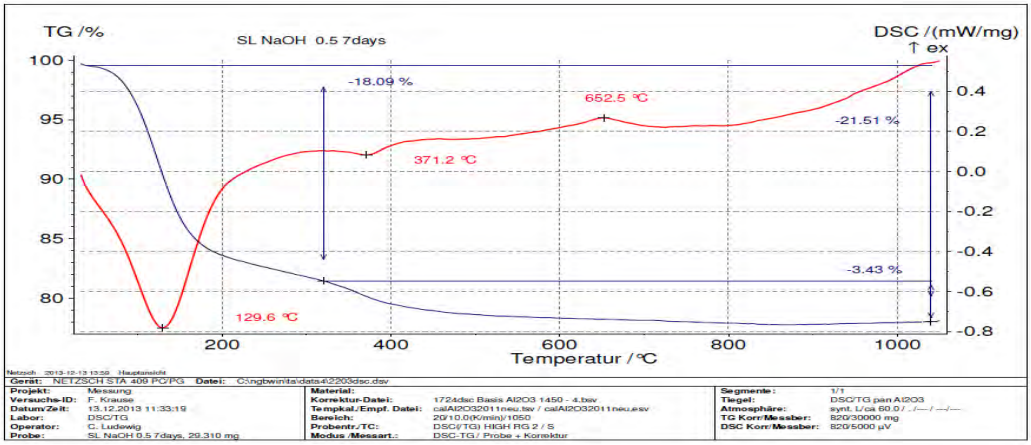


Fig.11: Thermo-gravimetric (TGA) and DSC curves for sample L-NaOH at age of 7 days

The main changes pointed out during the heating are the following:

- T up to 100°C release of the free water (unbound water)
- T=100 - 650°C dehydration of CSH and other minerals explained below.

As we can see from the graph 11 the weight loss up to T =300 °C is 18.9%. This is due to dehydration of the minerals. Until the end of the measurements the weight loss reached the value 21.5%, so in the range 300-1000°C we have a difference of 3.43%.

The DSC shows clearly several peaks:

- Based on the literature the first peak at 129.6 °C could come from the dehydration of CSH. [9]
- The peak at 371.2 °C could be associated with the dehydration of hydrotalcite.
- The last peak at 652.5 °C could come from the dehydration of tobermorite.

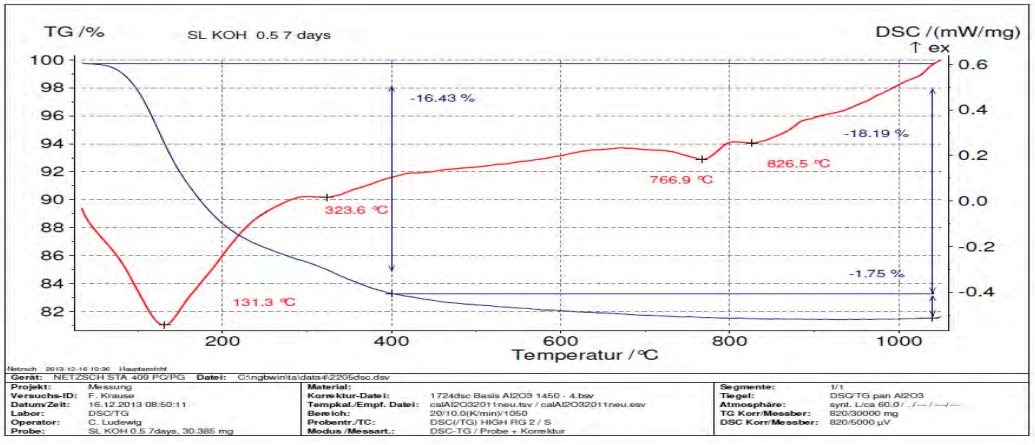


Fig.12: Thermo-gravimetric (TGA) and DSC curves for sample L-KOH at age of 7 days

We can see from the graph 12 up to T= 400 °C that we have a weight loss of about 16.4 % which is a result of the bound water with some minerals. This weight loss

continues further until 1000 °C with a value of 1.75%, so in total the weight loss is 18.19%.

Differently to the L-NaOH sample, in this case we have 4 peaks which can be explained based on the literature:

- The first peak at 131.3 °C could be caused by the maximum rate of dehydration from CSH.
- The peaks at 323.6 and 766.9 °C are due of other minerals, calcium hydroxide and calcium carbonate. [9]
- The fourth peak at 826.5 °C maybe comes from the recrystallization of the geopolymer paste.

Summary

Curing conditions and activator dosage has an important role on alkali activated slag materials.

Increasing activator dosage leads in a higher compressive strength.

Samples cured above water give higher compressive strength values and a denser material as observed from MIP measurements.

Mechanical activation achieved by grinding the slag for different times show higher compressive strength and earlier onset of the main peak of heat flow. So increasing the fineness of the slag has a positive effect on the alkali activated slag material.

References

[1] Gum Sung Ryu, Yuong Bok Lee, Kyung Taek Koh, Young Soo Chung (2013). The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activator. Construction and Building Materials, 47, 409-418.
[2] Palomo, A., Grutzeck, M., & Blanco, M. (1999). Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. Cement and Concrete Research, 29, 1323–1329.
[3] Glukohvsky VD, Rostovskaja GS, Rumyna GV. High strength slag-alkaline cements. In:Communications of the 7th international congress on the chemistry of cement, vo. 3: 1980. P. 164.
[4] Roy DM. Alkali-activated cements opportunities and challenges. Cem Concr Res 1999; 29:249-54.
[5] Puertas F, Fernandez-Jimenez A. Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes. Cem Concr Compos 2003;25:287-92\
[6] Bernal SA, Gutierrez RMD, Pedraza AL, Provis JL, Rodriguez ED, Delvasto S, et al. Cem Concr Res 2011; 42:1-8.
[7] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008). Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials, 22, 1305–1314
[8] Duxson P, Fernandez-Jimenez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, Van Deventer JS. Geopolymer technology: the current state of the art. J Mater Sci 2007; 42:2917-33.
[9] Saud Al-Otaibi, Performance of alkali-activated slag concrete, September 2002.
[10] J. Kuzel, Ein leistungsfähiges Wärmeleitungskalorimeter, TIZ-Fachberichte 108 (1) (1984).

Corresponding author:

M.sc. Enera Xhaferri eneraxhaferri@gmail.com
PhD student at TU Bergakademie, Freiberg 09599, Germany

Badanoiu A., Al Saadi T.H.A., Stoleriu S., Voicu G.

Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass

1. Introduction

Geopolymers can be produced from two precursors i.e. a solid component (aluminate silicate source) and alkaline activators (caustic alkalis or alkaline salts) [1]. In our previous studies, binding materials were synthesized starting from waste glass with/without red mud admixtures by alkaline activation with NaOH solution [2-4]. The main reaction products formed in these systems are sodium silicate hydrates or/and sodium silicate aluminate hydrates with amorphous to crystalline morphologies. The sodium silicate/aluminate hydrates can act as a foaming agent [5] therefore is possible to produce foamed materials without the use of other foaming agents [4].

This paper presents results regarding the synthesis of foamed geopolymers, by the thermal treatment of materials obtained by alkaline activation of glass powder (resulted by the comminution of soda-lime glass cullet). In the paper are presented also information about the influence of red mud slurry (waste resulted in bauxite processing) on the main properties of geopolymer foams.

2. Experimental program

The materials used for geopolymers synthesis were:

- soda-lime glass (green color) powder, with a Blaine specific surface area of 2981 cm^2/g, resulted by cullet grinding in a ball mill; the glass transition temperature (Tg) is 570^oC and the dilatometric softening point (T_D) is registered at 606^oC.
- sodium hydroxide solution (5 mol/l)
- red mud slurry from bauxite processing plant - separated by filtration in solid part (R) and liquid part (RF). A detailed description of red mud slurry characteristics and processing is presented in P 1.57.[3]

The elemental composition, assessed by XRF, of red mud powder (R) is: Fe=37.81%, Na=25.49%, Al=17.39%, Ti=5.97%, Si=5.59%, Ca=2.64%, Cr=0.25%, P=0.18%, S=0.17%, K=0.06% and of filtrate (RF) is: Na=6.32%, Al=2.65% and K=0.05%.The acid capacity neutralisation of RF is 3 mol/l.

The compositions of studied geopolymers are presented in table 1.

Tab.1: Composition of studied geopolymers

Sample	Solid component (%)		Liquid component		Liquid to solid ratio
	Glass powder	Red mud (R)	NaOH 5M	Red mud filtrate (RF)	
G_N5	100	-	✓	-	0.3
GR25_ N5	75	25	✓	-	0.3
G-RF	100	-	-	✓	0.3

Based on the compositions presented in table 1, two types of specimens were prepared:

- pastes – cubic specimens with l = 20 mm;
- mortars with binder to sand ratio of 0.5 – prisms (15x15x60mm).

The specimens were cured the first day at 60°C and up to 7 days in air (R.H. 65%) at 20±2°C. These specimens were subjected to thermal treatment at different temperatures (between 200°C to 900°C), for 1 or 2 hours, in an electric oven. The heating rate 10°C/min and the specimens were slow cooled in the oven until next day. Each thermal treatment experiment was carried out in duplicate.

SEM analyses were performed on selected pastes or mortar specimens coated with Ag, using a HITACHI S2600N microscope.

The XRD spectra were obtained using a monochromatic CuKα radiation (λ= 1.5406 Å), range 2θ from 5 to 50 degree.

The volume (ΔV) and weight (ΔW) changes of thermally treated pastes were calculated with the formulas:

$$\Delta V = [Va-Vb)/Wb] \cdot 100 \quad (\%) \qquad (2.1)$$

where: Vb= specimen's volume before thermal treatment; Wa= specimen's volume after thermal treatment.

$$\Delta W = [(Wa-Wb)/Wb] \cdot 100 \quad (\%) \qquad (2.2)$$

where: Wb= specimen's weight before thermal treatment; Wa= specimen's weight after thermal treatment.

3. Results and discussions

The thermal treatment at 600°C and 800°C of studied geopolymer mortars determines their deformation, increase of volume and of open porosity (tab. 2).

It is interesting to note the important volume increase (over 40%) assessed for G-N5 composition after the thermal treatment at 600°C – fig.1

This volume increase is correlated with the presence in these compositions of sodium silicate/aluminates hydrates resulted by the alkali activation of glass powder [2,3]. The lower values of volume increase assessed for the geopolymers with red mud (solid or liquid part of this waste) i.e. GR25-N5 and G-RF, is due to the lower amount of sodium silicate/aluminates hydrates formed in these systems; GR25-N5 has a lower glass content as compared with G-N5 (table 1) and the alkalinity of RF solution is approximately 3 mol/l as compared with 5 mol/l for the NaOH solution [3].

The SEM micrographs of G-N5 and G-RF mortars before and after thermal treatment are presented in figs. 2 and 3.

The microstructure of G-N5 mortar before thermal treatment consists of big aggregate grains (fig.2a) connected by a matrix formed from gel like phase (fig.2b); the coherence and homogeneity of this matrix is low and is still visible the form of angular glass grains which reacted with NaOH solution and formed the sodium silicate/aluminate hydrates [2,3]. The thermal treatment at 400°C determines the apparition of needle-like crystals (fig. 2c) which seems to crystallize form the gel like phase.

The thermal treatment at 800°C determines an important increase of the porosity (fig. 2 e-h).Pores with different shapes and sizes (10μm up to 0.5 mm) can be observed; in the thick walls of the large pores small round pores can be assessed (fig. 2g,h).

Tab.2: Visual aspect of mortar geopolymers based on green glass after thermal treatment for 2 hours at different temperatures

	200°C	600°C	800°C
G-N5			
GR25-N5			
G-RF			

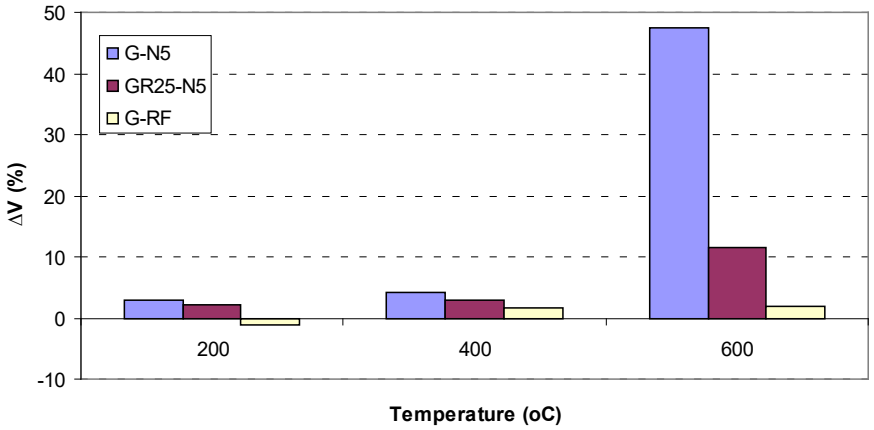


Fig.1: Volume changes of mortar specimens thermally treated at 200 °C up to 600°C for 2 h

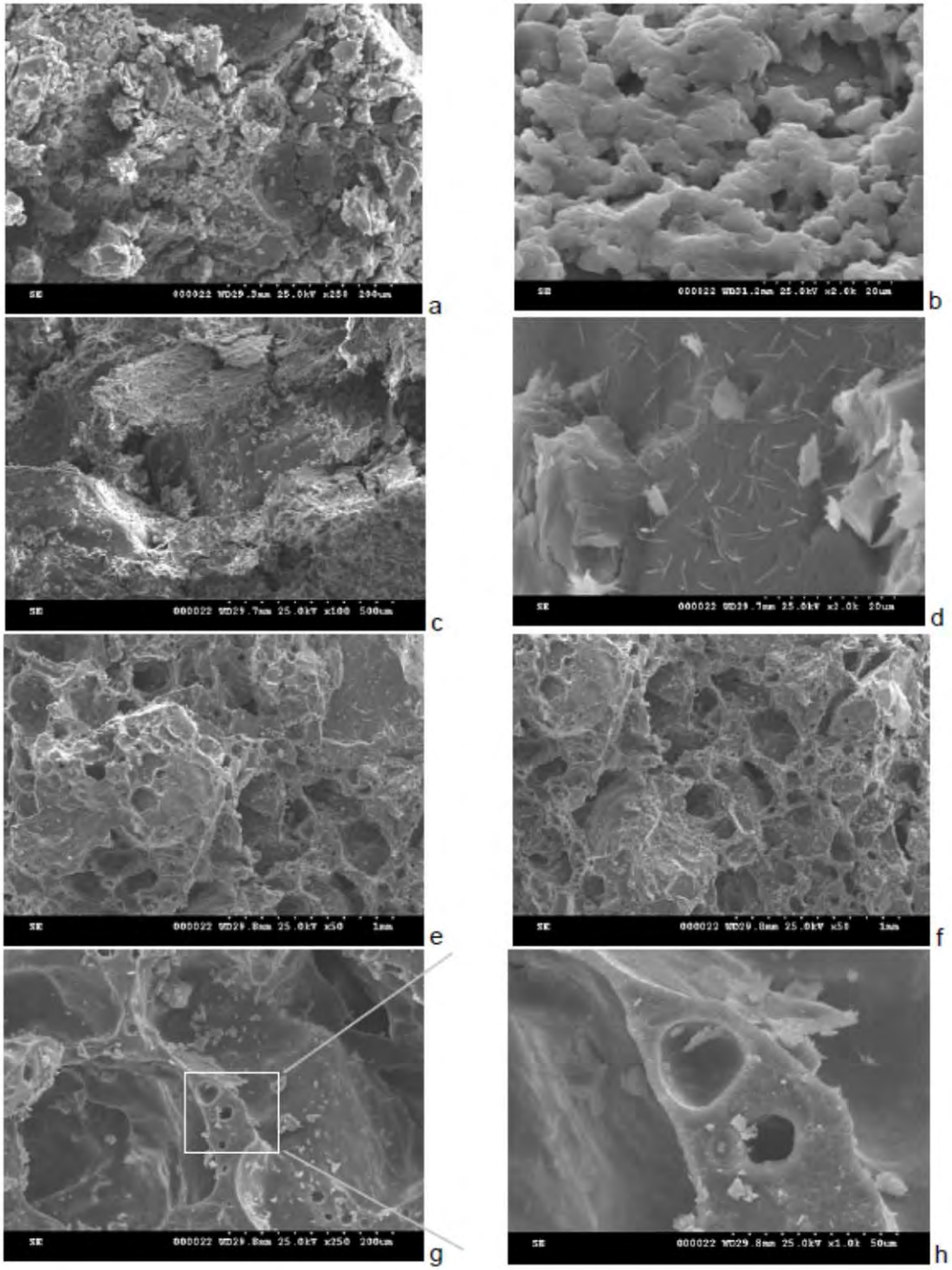


Fig.2: SEM images of G-N5 mortar specimen before thermal treatment (a,b) and after thermal treatment at 400^{o}C (c,d) and 800^{o}C (e-h) for 2 h

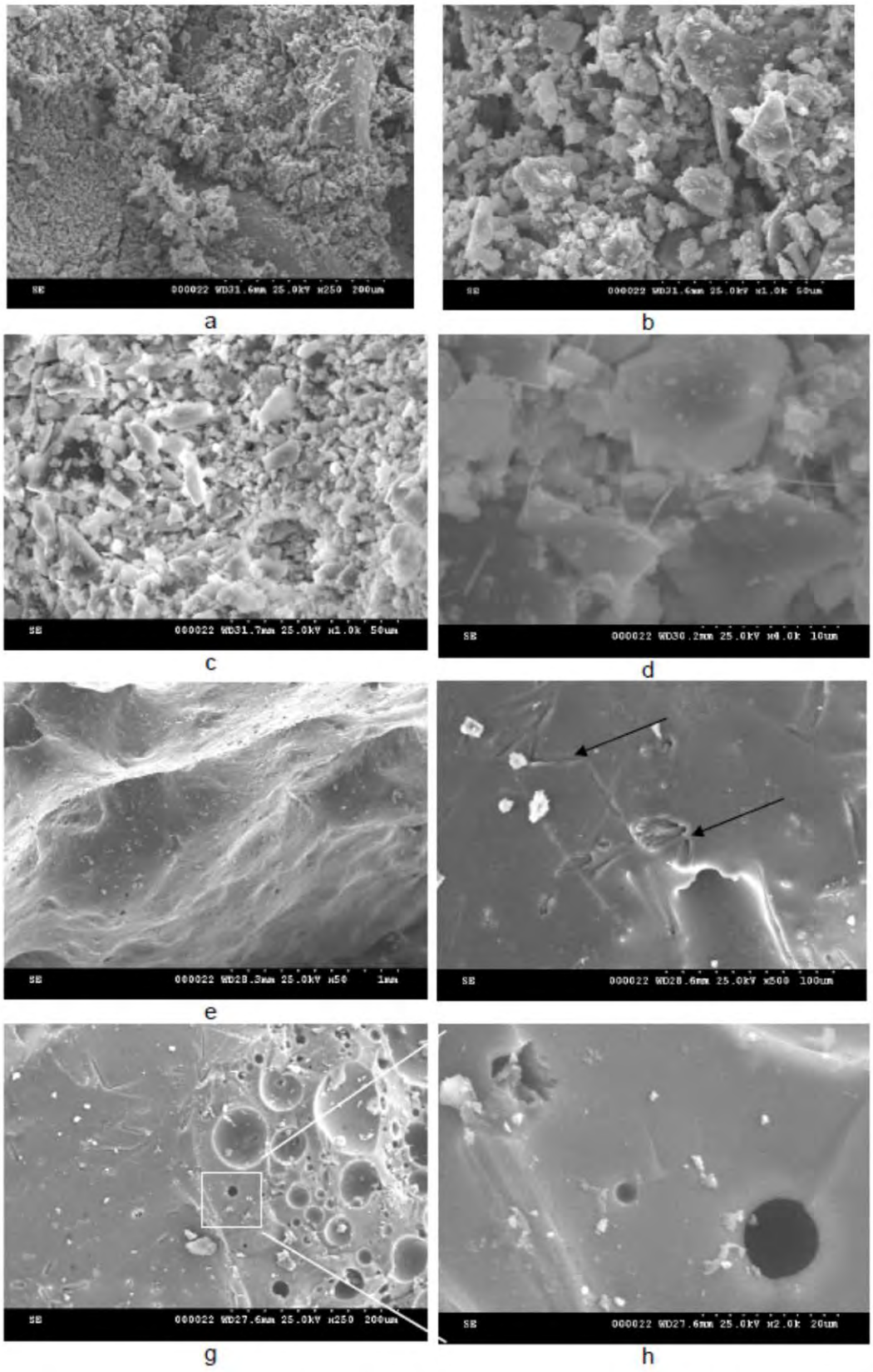


Fig.3: SEM images of G-RF mortar specimen before thermal treatment (a,b) and after thermal treatment at 400^{o}C (c,d) and 800^{o}C (e-h) for 2 hours

For the composition activated with RF (fig.3) the coherence and homogeneity of the matrix is reduced as compared with the one assessed on the composition activated with NaOH 5M; this is due to the formation of a lower amount of reaction products when the activator solution is less concentrate (figs. 3a,b). On the SEM images of G-RF thermally treated at 400°C one can assess also the presence of needle like crystals; the increase of thermal treatment temperature determines the softening and partial melting of sample (fig. 3 e,f); it is interesting to note that for thermal treatment at 800°C the needle like crystals are partially or totally decomposed and their imprint is still visible on the softened material (see arrows in fig. 3f). Groups of round pores with different sizes can be also assessed in different zones of the specimens (fig. 3g,h).

In order exclude the influence of aggregate and to obtain more accurate information regarding the behaviour at higher temperatures of these compositions, G-N5 and G-RF paste specimens were also testes. The results presented in table 3 confirm an important volume increase when specimens are thermally treated at 800°C for 2h.

Table 3: Volume and weight change of paste specimens thermally treated for 2 h at 200°C up to 800°C

Specimen	Temperature (°C)	ΔV (%)	ΔW(%)
G-N5	200	-4.74	-13.91
	400	-6.7	-15.61
	600	-6.01	-15.18
	800	252.72	-17.71
G-RF	200	-1.676	-1.84
	400	-1.325	-2.51
	600	-0.867	-2.64
	800	116.4	-3.48

Thermal treatment determines also a weight loss of specimens (table 3) most probably due to the dehydration of sodium silicates/aluminates hydrates and phases' transformation and decomposition at higher temperatures; the higher values of weight loss recorded for G-N5 as compared with G-RF are explained by the lower amount of sodium silicates/aluminates hydrates formed in this system.

XRD analysis presented in fig. 4 and 5 provides more information regarding the phase changes when the temperature of thermal treatment increase from 200°C up to 800°C.

For G-N5 the XRD spectra are specific for a vitreous/gel like structure (board peak between 2θ=20-35°- fig. 4a); only for the specimen thermally treated at 800°C one can assess the peaks specific for sodium disilicate ($Na_2Si_2O_5$ – PDF 19-1237) and SiO_2 (PDF- 83-2469); these compounds are formed by the decomposition of sodium silicates hydrates [6].

For the composition activated with RF (liquid part separated by filtration from red mud sludge) on the XRD spectra (fig.5) one can assess also the board peak between 2θ=20-35° and a peak which can be attribute to a carbonate phase which can be present in RF of formed during specimens' curing; this phase decompose at 800°C (see also SEM micrographs presented in fig. 3f) and the peak is no longer visible on the XRD spectra (fig. 5f). The sodium disilicate peaks with low intensities assessed on the XRD spectra of G-RF thermally treated at 800°C confirms the previously reported

data regarding the lower amount of sodium silicate/aluminate hydrates formed in this system (as compared with G-N5).

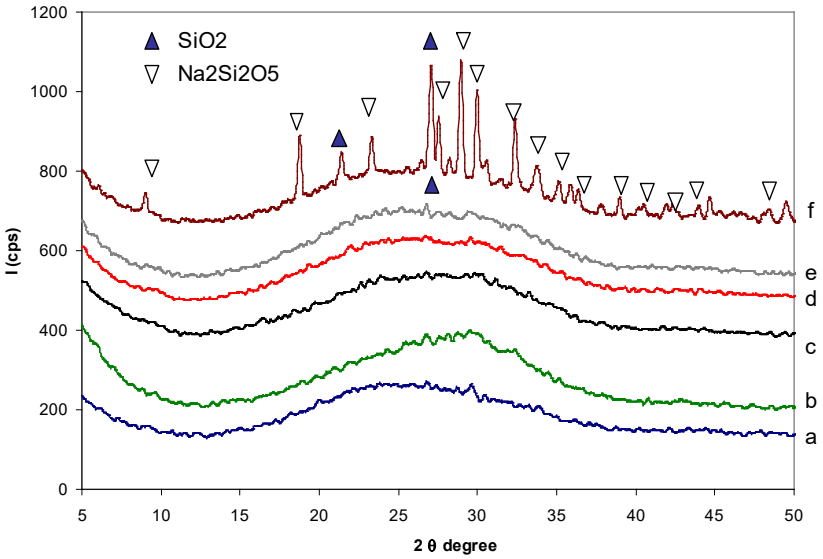


Fig.4: XRD spectra of green glass powder (a) and G-N5 before (b) and after thermal treatment, for 2h at: c) 200°C; d) 400°C; e) 600°C;f) 800°C.

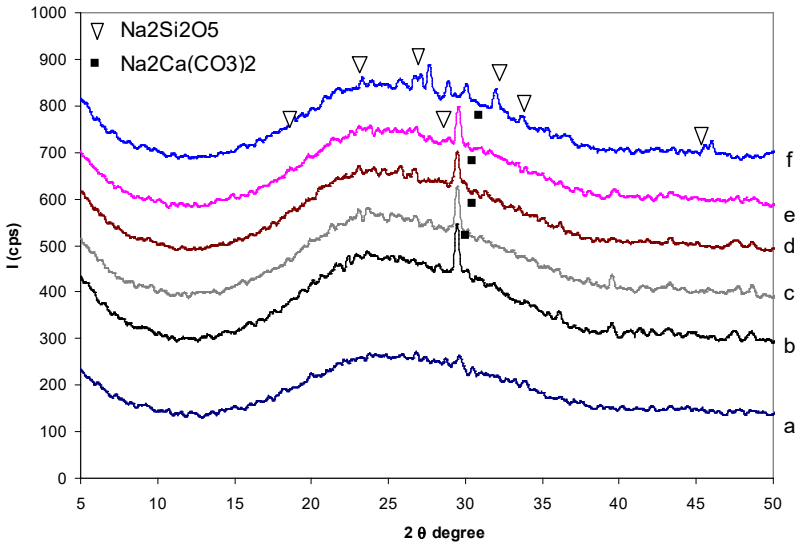


Fig.5: XRD spectra of green glass powder (a) and G-RF before (b) and after thermal treatment, for 2h at: c) 200°C; d) 400°C; e) 600°C; 800°C.

4. Conclusions

- Foamed geopolymers can be produced by the alkali activation of finely ground soda-lime glasses and thermal treatment at 600-800°C, without using any other foaming agents.
- The weight loss and volume increase of thermally treatment materials are correlated with the amount of sodium silicate/aluminate hydrates formed by the alkaline activation

of glass powder; the substitution of glass powder with red mud or the decrease of the concentration of alkali activator solution determines a reduction of these processes.
- The thermal treatment determines an important increase of the geopolymers porosity; pores with different shapes and sizes (10μm up to 0.5 mm) can be observed.
- These results are promising and future studies should assess the thermal and sound insulation properties of foamed geopolymers in order to develop light energy saving materials, with low cost and environmental benefits.

Acknowledgements

Taha H. Abood Al-Saadi acknowledges the financial support of Iraqi Ministry of Higher Education and Scientific Research (No.29481 in 3/12/2012).

References

[1] Davidovits J., *Geopolymer—chemistry and applications. 2nd ed.* Institute Geopolymere, Saint-Quentin, 2008
[2] Badanoiu A., Al Saadi T., Voicu G., *Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud*, International Journal of Mineral Processing, Vol 135, 2015, pp.1–10
[3] Al Saadi T.H.A., Badanoiu A., Voicu G., Stoleriu S., *Inorganic polymers based on cullet glass*, P1 57, submitted for presentation and publication at 19 ibausil, Weimar, 16-18 September 2015
[4] Badanoiu A., Al-Saadi T.H.A, Stoleriu S., Voicu G., *Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud*, Construction and Building Materials, 2015, 84, 284
[5] Chen X, Lu A, Qu G. *Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent*. Ceram Int 2013;39:1923-29.
[6] Subarsi R, Nafe H. *Phase evolution of heat treatment of sodium silicate water glass.* J Non-cryst Solids 2008;354:896-900.

Authors:

Prof. Dr.Ing.Alina BADANOIU alina.badanoiu@upb.ro
PhD student Ing. Taha H. Abood AL-SAADI
Assoc. Prof. Dr.Ing.Stefania STOLERIU
Prof. Dr.Ing.Georgeta VOICU

University Politehnica Bucharest
Str.Gh. Polizu No.1-6
Bucharest ROMANIA

Tulaganov A.A., Kamilov Kh.Kh., Muhamedbaev Ag.A., Khasanova M.K., Nisomov T.A.

EINFLUSS DER SCHAUMMITTEL AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON UNGEBRANNTEN ALKALIBINDEMITTELN

Einleitung

Derzeit gibt es eine Vielzahl von Schaumadditiven, jeder von denen durch eine Reihe von technischen und wirtschaftlichen Vorteile unterscheiden. Bisher gibt es keinen universellen Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit eines Treibmittels. Für jeden einzelnen Fall ist nötig, die Anwendbarkeit seiner wichtigen Bewertungskriterien.

Im Gegensatz zu traditionell für die Herstellung von Portland-Zement Schaumbeton verwendet, haben ungebrannte Alkalibindemittel eine hohe pH-Umgebung. Daher kann nicht jedes Schaummittel mit ungebrannten Alkalibindemittelkompatibel. In dieser Hinsicht stellt sich die Frage, wie soll das Schaummittel und auf Schaumkonstruktion bezogene für die Herstellung von Schaumbasis auf der Grundlage von ungebrannten Alkalibindemitteln. In dieser Hinsicht ist das Ziel dieser Arbeit, Einfluss der Schaummittel für die physikalischen und mechanischen Eigenschaften, sowie die Bindemittel-Hydratation und der Mikrostruktur der ungebrannten Alkalibindemittel - Steines zu untersuchen.

Ausgangsmaterial und Untersuchungsmethodik

In der Forschung, als Alumosilikat Komponente von ungebrannten Alkalibindemitteln wurde gemahlenen elektrotermofosforischer (ETF) Schlacke verwendet. Die chemische Zusammensetzung der ETF Schlacke ist in Tabelle 1 angegeben. Als Alkali – Komponente wird wässrige Natriumdisilikat mit einer Dichte von 1,3 g/sm^3 verwendet.

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der ETF – Schlacke.

Titel	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	R_2O	SO_3	п.п.п.
ETF – Schlacke	40,18	0,07	2,9	0,45	5	46, 5	-	0,37	0,91

Als Schaumbildner werden "Arecom", "Vinpor", "PB-2000", "PB-LUX" und "Setora" verwendet.

In der Studie wurden die physikalisch-mechanischen und physikalisch-chemischen Methoden in der Technologie von Bindemitteln eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Nicht bei allen Schaum für die Herstellung von Schaumstoff auf Basis von chemisch gebundenen Alkalibindemittel ist [1].

Die Untersuchungen wurden mit der Flüssigkeit mehr die Herstellung des Schaums, die zu dem Bindemittel zugegeben durchgeführt.

Analyse der Daten über den Einfluss von Schaumbildner der Abbindezeit haben gezeigt, dass unabhängig von der Art des Treibmittels unter Verwendung von Wasser für die Herstellung von Schaum der Abbindezeit ungebrannte Alkalibindemittel mit zunehmenden Schaummitteln und 1,5% nach Gewicht des Bindemittels verlängert. Und bei der Verwendung von Natriumsilikat, um Schaum herzustellen, ist die Figur 1%. Eine weitere Erhöhung der Menge des Treibmittels führt zu einer drastischen Reduktion des Indikators.

Die Untersuchungen wurden für die Einfluss der Wirkung der Schaumbildner zu einer Menge von 2% beschränkt ist, da die bekannten Datenfluss Schaummittel in Geld nicht $ 2 pro 1 m³ hergestellten porösen Materials nicht überschreiten. Oberhalb dieses Indikators seine Verwendung wird wegen der großen Einfluss auf die Produktionskosten ökonomisch unpraktisch. Darüber hinaus ist es offensichtlich, dass der teurere Schaumbildner nicht die Qualität der Produkte in Übereinstimmung mit der Erhöhung der Kosten nicht erhöht.

Tab. 2. Wirkung von Schaumbildner auf die Abbindezeit von ungebrannten Alkalibindemitteln

№	Schaumbildner		Einstellungszeit, min	
	Name	Anzahl %	Anfang	Ende
1.	Setora	0	12	30
2.		0,5	19	45
3.		1	30	57
4.		1,5	12	41
5.		2	6	40
6.	Arecom	0	12	30
7.		0,5	20	44
8.		1	20	50
9.		1,5	20	60
10.		2	10	43
11.	Vinpor	0	12	30
12.		0,5	19	45
13.		1	20	45
14.		1,5	20	58
15.		2	10	34

Schaummittel sind oberflächenaktive Mittel und sind dafür bekannt, in der Anfangsperiode sein, Tenside, die der Hauptteil des Schaumbildner, das die Hydratation des Bindemittels beeinflusst werden. Es ist eine Art der "Vergiftung" Bindemittel. Der Grund dafür ist, dass während der Kristallisation Neoplasmen Zementgels dazwischen gebildeten kolloidalen Adsorptionsmembranen. Sie verhindern unmittelbares Zusammenwachsen der Körner untereinander und verhindern die Bildung eines starken räumlichen Rahmens.

Daher ist es eine wesentliche Aufgabe, die Festigkeit der Schaumbildner für die ungebrannten Alkalibindemittel als die Festigkeit des Kunststoffbinders ist härtenden Bindemittels in den frühen Stadien der Härtung untersucht. Daher sind diese Studien im Hinblick auf eine Reihe von Kunststofffestigkeit in Gegenwart von Schaumbildner verdeutlichen von ungebrannten Alkalibindemittel als resultierende Schaumtreibmittel von diesen hat eine gewisse Stabilität im Zeitverlauf. Sollte nach Ablauf des Schaums zu zersetzen beginnt, und während dieser Zeit bis zu einem bestimmten Bindemittel Stärke gestattet. Wenn dies nicht geschieht, kann das resultierende Material sitzen.

Forschung des ungebrannten Alkalibindemittel - Kunststoff Stärke in Gegenwart von Schaumbildner wurden auf die gleichen Verbindungen, die untersuchte Abbindezeit und Festigkeit der ungebrannten Alkalibindemitteln wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild. 1-3.

Studien ergaben, dass in fast allen Kunststoffformulierungen geringe Festigkeitssteigerung wird innerhalb von 20-30 Minuten nach den Härten beobachtet. Nach Ablauf dieser Zeit gibt es eine hohe Anstieg Kunststoff Stärke. Es sollte beachtet werden, dass, wenn die Menge an Schaumbildner bis zu 1,5% in fast allen angelegten Schäumer der Festigkeitserhöhung relativ verzögert werden. Es wird festgestellt, dass die Schaumbetonproben hergestellt unter Verwendung eines Schaumbildner - und Setora - Vinpor ließ sich in dem Bildschirm, und mit dem Schaumbildner - Arecom möglich, stabile Volumen der Gasbetonproben zu erhalten.

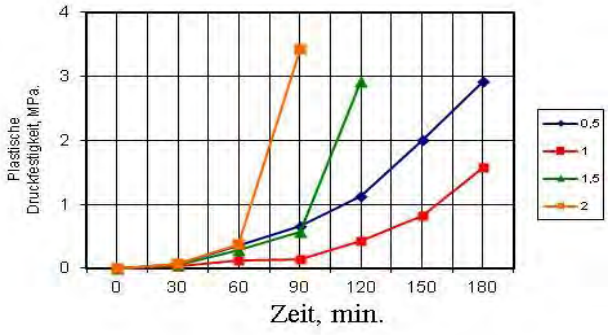


Bild 1. Einfluss der Anzahl der Schaumbildner - Setora auf die plastische Festigkeit der ungebrannten Alkalibindemittel.

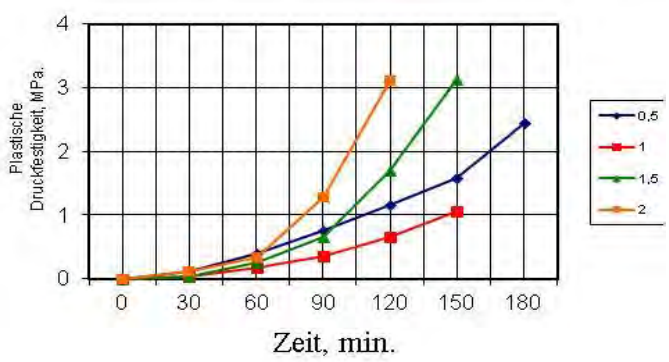


Bild 2. Einfluss der Anzahl der Schaumbildner - Arecom auf die plastische Festigkeit der ungebrannten Alkalibindemittel.

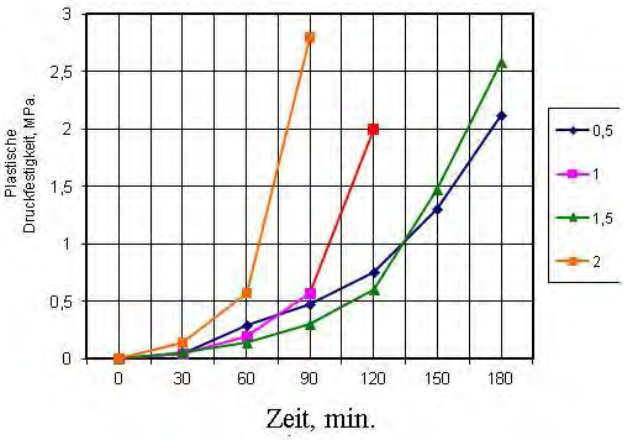


Bild 3. Einfluss der Anzahl der Schaumbildner - Vinpor auf die plastische Festigkeit der ungebrannten Alkalibindemittel.

Der Schaumbildner mit wässriger Natriumdisilikat – Lösung [2,3] injiziert. Die Menge der Schaumbildner ist 0,75 Gewichts - % Aluminosilikat-Komponente. Herstellung von Proben in der Luft in trockenen Bedingungen gehärtet. Ergebnisse Festigkeitswerte sind in der Tabelle 3 gezeigt.

Tab 3. Die Wirkung von der Art der Schaumbildner auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der ungebrannten Alkalibindemittel Stein

№	Arten von Schaumbildner	Druckfestigkeit, MPa in		Dichte, g/cm^3
		7	28	
1	-	33,12	60,75	2,23
2	Arecom	26,50	33,87	1,80
3	PB-2000	19,25	19,12	1,65
4	PB-Lux	17,75	16,75	1,56
5	Setora	38,25	39,12	2,01

Es wird festgestellt, dass ein 7 – Tag – alten die Festigkeit von ungebrannten Alkalibindemitteln ohne Tensid ist höher als bei der Verwendung der Schaumbildner - Zusammensetzungen mit Ausnahme der Zusammensetzung № 5 (38,25 MPa). Doch trotz dieser Kraft waren es Nummer 5 in der 28 Tage alten hinter Kontrolle (Zusammensetzung №1). Mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzungen Zahl 2; 3 und 5 in der 28 Tage alten fast identisch mit 7 - Tagesraten, was anzeigt, dass die Wirkungen von Schaumbildner auf das Härten von Bindemitteln und starke Sperrfläche der Kornbindemittel Tenside. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass Schaumbildner beeinflussen nicht nur die Festigkeit, sondern auch die durchschnittliche Dichte des Stein von Bindemittel.

Um die Mechanismen der Hydratation in Gegenwart von Schaumbildner der ungebrannten Alkalibindemittel zu verstehen, muss man die Kristallbildung während der Periode der Hydratation zu verstehen. Zu dieser unter einem Mikroskop beobachtet und aufgezeichnet mit Mikrofotografie verarbeitet Mineralauflösungstestlösung und dann das Wachstum von Tumoren, Rekristallisationsstarttemperatur Mineral anstelle (topochemischer Mechanismus), dann Dispergier mittel oder Übergang von einer Form in eine andere (hexagonal kubische und umgekehrt). Vergleichskontrollprobe war ungebrannte Alkalibindemittel Flüssigkeitszufuhr ohne Zusatzstoffe.

Die Zubereitung wurde wie folgt hergestellt: auf einem Objektträger geschmiert eine kleine Menge an Testprobe Bindung, um ein Austrocknen zu verhindern, ist bei Nässe gegeben. In der Studie der Hydratation mit dem Schaumbildner, wobei letztere mit wässriger Natriumdisilikat eingeführt. Beobachtungen wurden bei der Hydratisieren Eigenschaften des durchgelassenen Lichts durchgeführt. Die Studien eines optischen Mikroskops Motic BA210-uvel.h500. Die Mikroaufnahmen der Proben bei der Erhärtung in Nässe für 3 Tage sind in Bild 4 gezeigt.

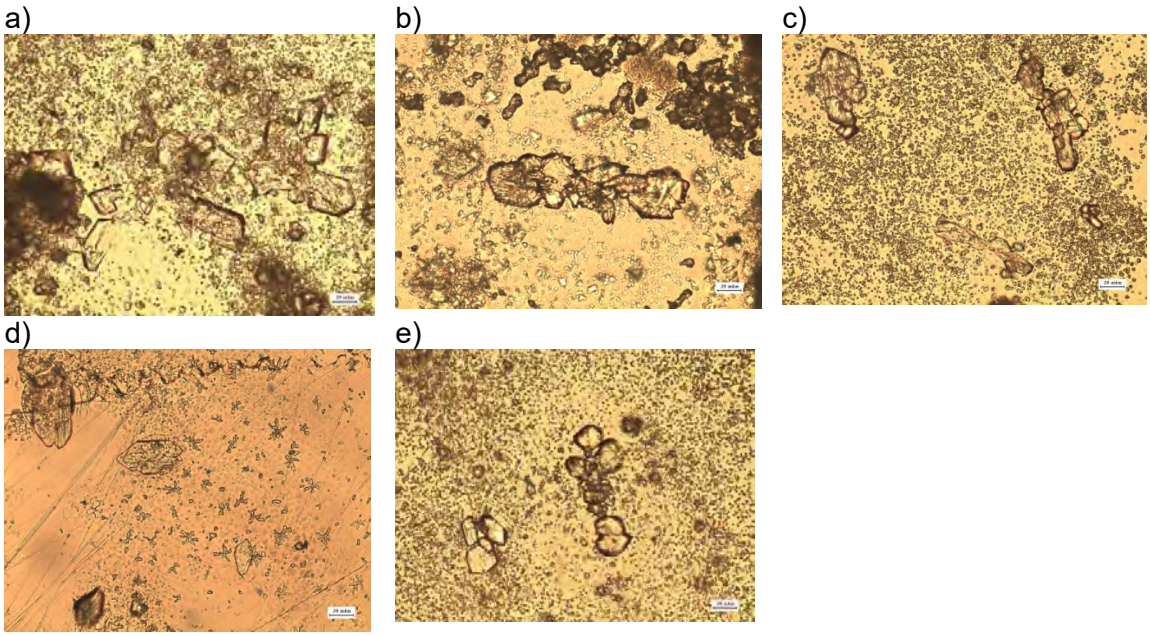


Bild. 4. Mikroaufnahmen von ungebrannte Alkalibindemittel 3 Tage alt: a - Kontrolle; b - mit einem Schaumbildner Arecom; c - wie mit PB Suite; d - die gleiche wie bei der PB 2000; e - die gleiche wie bei Setora.

Die Kristallstruktur der Kontrollprobe wurde durch Kristalle des hexagonalen und kubischen Formen dargestellt. Die Aufnahmen der Proben unter Verwendung von Schaumbildner gefunden kubischen Kristallen und runde Form hergestellt. In einigen Proben sind nadelförmige Kristalle.

Die Struktur von ungebrannten Alkalibindemittel 28 Tage alt waren mit einem Elektronenmikroskop „EMW-100R“ von einem einstufigen Replik untersucht. Das verdünnte Vermögen des Instruments ist 8Å. Die Beschleunigungsspannung von 50 kV. Kohlbedampfung wurde in der Installation VUP-4- Vakuum Post erzeugt.

Die Kontrollzusammensetzung war über die Oberfläche und feine Teilchen abgerundet länglichen Größe 0,2-1,5 mkm. Es gab auch Porengrößen bis zu 2,5 mkm und glatte Ebene (vgl. Bild 5, 1). Die Zusammensetzung, die verwendet wurde, Schaummittel „Arecom“ Ebene wurden in den Größen von 4 bis 8 mkm, runde Form Einzelpartikelgröße von 0,1 Mikrometer und Kristalle mit verlängerten Formen Abmessungen 6 mkm gefunden. Ferner gab es zonale Anordnung der Kristalle von 1 bis 7 mkm und die dreieckig geformte Kristalle. Bei der Verwendung des Schaummittels "PB-2000" auf der glatten Oberfläche von großen Kristallen einer Größe 8 mkm, glatte Ebene bis zu 10 Mikrometer und eine dreieckig geformte Kristalle in einem Größenbereich 4-9 Mikrometer gebildet (Bild 5, 3).

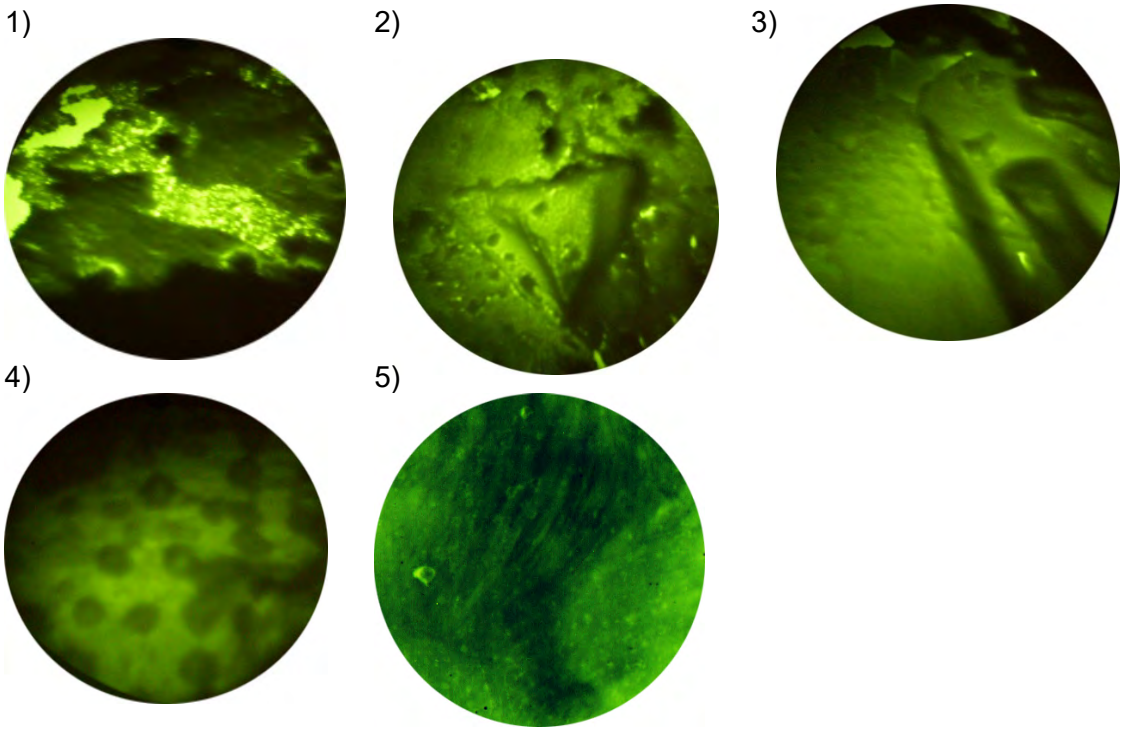


Bild 5. Mikroskopische Aufnahmen von Proben in 28 - Tage alt: Bezeichnung der Tabelle 3.

Mittels Schaumbildner "PB-Lux" wurde auf die Bildung von großen Kristallen von verschiedenen Formen bis zu 3 m lang und bis zu 2 mkm (Bild.5, 4) geführt. Es wurde gefunden, kugelförmigen Teilchen und 2 mkm sowie die feinen Teilchen von 1,5 Mikrometern gedehnt. Schaummittel "Setora" führte zur Bildung einer durchbrochenen Gitterebene über die gesamte Oberfläche. Haupt Bildung sphärischer Größe zeigt von bis zu 6 mkm und angeordnet radial Strahlung Kristalle längliche Größen bis 10 Mikrometern.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von Schaumbildner bis zu 1% des Gewichts der Alumosilikat – Komponente der Abbindezeit von ungebrannten Alkalibindemitteln bis 1,8-fache im Vergleich zu der Kontrolle verlängert. Studien ergaben, dass in fast allen Kunststoffformulierungen geringe Festigkeitssteigerung wird innerhalb von 20-30 Minuten nach dem Härten beobachtet. Nach Ablauf dieser Zeit gibt es eine hohe Anstieg Kunststoff Stärke. Es sollte beachtet werden, dass, wenn die Menge an Treibmittel bis zu 1,5% in fast allen angelegten Schäume Kunststoff Festigkeitserhöhung relativ verzögert werden. Es wurde festgestellt, dass die Schaumbetonproben, die unter Verwendung von Schaummitteln - Setora und - Vinpor hergestellt sind, siedelt in Volumen und die Verwendung von Schaumbildner - Arecom, PB 2000 und PB Suite erlaubt uns Schaumbeton Beispiele für nachhaltiges Volumen zu erhalten.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass der Schaumbildner beeinflussen nicht nur die Festigkeit, sondern auch die durchschnittliche Dichte des Steins Bindemittel.

Elektronenmikroskopische Untersuchung ergab, dass Schaumbildner auf die Struktur und Form der ungebrannten Alkalibindemittel Kristalle beeinflussen.

Literatur

[1] Kamilov Kh.Kh., Tulaganov A.A., Kamilov Sh.Kh., Muhamedbaev A.A. Einfluss der Schaummittel auf die Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen. // Mater. Intern. Wissenschaft und Technik. Conf. "Ressourcen- und Energieeinsparung, umweltfreundliche Verbundwerkstoffen." - Tashkent. 2013-S.177-180.

[2] Muhamedbaev Ag.A., Kamilov Kh.Kh., Tulaganov A.A., Muhamedbaev A.A., Pirimov T.Sh. Energieeinsparung in der Bauindustrie. -Buchara. 2014-S.243-245.

[3] Tulaganow A., Kamilov Kh., Khasanova M. Wärmedämmende Baustoffe auf der Basis von ungebrannten Alkali-Bindemitteln. // 18. Ibausil internationale Baustofftagung. (20-23 September 2000 Bauhaus – Universität Weimar BRD). Weimar 2012. 2 - 0969–0976.

Verfasser

Dr.-Ing. habil, Prof. Abdukabil Tulaganow

Staatliche Universität Buchara
abdukabiltulaganov@gmail.com

Dr.-Ing. Khabibilla Kamilov
Mg. Abdugafur Mukhamedbaev
Dr.-Ing. Mukhabbat Khasanova

Dr.-Arch. Tolib Nisamov

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Nawoi Str.13, Taschkent, Usbekistan.

E. Kavalerova, P. Krivenko

PROGRESS ON THE NEW WAY OF STANDARDISATION IN UKRAINE OF ALKALI ACTIVATED MATERIALS

Abstract

A large-scale commercial production and use of cements and concretes, similar to other construction products that are associated with environmental and health risks, can be provided through national or better international standardisation at international level because construction products should be in compliance with the requirements of each country's construction products directive or, in case of international treaties like European Union, those set in the EU standards. In order to reach the above goals the SRIBM has developed and issued a set of normative documents – national standards of Ukraine (DSTU, B V. and N.B.V.), these are: 2.7-181:2009 for alkali-activated cements superseding the national standard of Ukraine 7-24-95 which, in its turn, had superseded the standard normative documents acting in the USSR for the alkali activated materials; 2.7-25:2011 for heavy-weight alkali activated cement concretes and 2.7-__:20___ (under registration) for the manufacture and use of alkali activated cements, concretes and structures from them. The paper discusses principles laid down in the process of development of the above standards, scope of application and contents.

1. Introduction

Since Ukraine is an eastern European country and plans to join in the nearest future the European Union (EU), similar regulations, in particular Construction Products Directive (CPD) on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to construction products [1] is to be introduced in Ukraine.

The construction sector is one of Europe's biggest industries, representing some 10% of GDP and 50,5% of Gross fixed Capital formation. It employs more than 12 million EU citizens and it is estimated that 26 million workers in the European Union depend in one way or another, on the construction sector. The construction sector in CEN covers more than 3000 work items on product standards and test methods (for use in building and civil engineering). Of these, about 600 standards started to be prepared under the Construction Products Directive (CPD) and are or will be harmonized under the Construction Products Regulation (CPR), along with about 1500 supporting standards (test methods).

In 2011, the European Parliament and the Council of the EU have adopted a new Construction Products Regulation (the Regulation CPR) laying down harmonized conditions for the marketing of construction products [2] . The CPR is to ensure reliable information on construction products in relation to their performances. This is achieved by providing a "common technical language", offering uniform assessment methods of the performance of construction products.

These methods have been compiled in harmonised European standards (abbreviated as hEN) (and European Assessment Documents (abbreviated as EAD).

A harmonised standard (hEN) is a European standard developed by a recognised European Standards Organisation: CEN, CENELEC, or ETSI. It is created following a request from the European Commission to one of these organisations. Manufacturers, other economic operators, or conformity assessment bodies can use harmonised standards to demonstrate that products, services, or processes comply with relevant EU legislation.
The European Assessment Document (EAD) is a harmonised technical specification in the sense of the Regulation CPR. It contains, at least,

- a general description of the construction product and its intended use,
- the list of essential characteristics relevant for the intended use and
- methods and criteria for assessing the performance of the product,
- principles for the applicable factory production control (abbreviated as AVCP).

An EAD-format has been agreed with the European Commission in March 2015 which is used by all EAD writers aiming at consistency and comparability of the information provided.
Adopted EADs are used by Technical Assessment Bodies organized in EOTA for issuing European Technical Assessments (abbreviated as ETA).
This common technical language of hEN and EAD is to be applied by:

- the manufacturers when declaring the performance of their products, but also by
- the authorities of Member States when specifying requirements for them, and by
- their users (architects, engineers, constructors…) when choosing the products most suitable for their intended use in construction works.

The provisions of this Regulation prevail over any conflicting provisions in the harmonised standards.
The goals of this Regulation are the same as those of the previous CPD: to foster the free movement and use of construction products in the internal market. In general, the Regulation contains provisions that have been introduced by Member States, including requirements, relating not only to safety of buildings and other construction works but also to health, durability, energy economy, protection of the environment, economic and other important aspects in the public interest. Laws, regulations, administrative measures or case-law, established either at EU or Member State level, concerning construction works may have an impact on the requirements for construction products.

2. STANDARDISATION PROCESS

2.1 First step: standardisation of alkali activated cements (AAC)

Standardisation of cements in the EU, in accordance with the CPD, requires the incorporation of all traditional and well tried cements in order to remove technical barriers in the construction field, though there are as yet no criteria for the descriptions “traditional” and “well tried”. The corresponding enquiry in 1990 revealed in the EU members states further 50 cements that had been standardised nationally. It became obvious that some of the cements described as traditional by the respective national standardisation bodies have been produced and used for decades so that their durability performance has been proved in practice [3].
With consideration of the above, in structure and content the newly issued updated national standard of Ukraine for AAC (hereinafter, the cements) was brought closer to the structure of the EU (EN) standards by including the requirements set down, in particular, in the EN 197 [3] as to performance characteristics. Compared to [4], it considerably enlarged a number of aluminosilicate materials for the AACs through involvement of a wider range of by-products such as ash-slag mixtures- by-products of

coal incineration process and natural raw materials such as basalt etc. [5]. In general, from one side, cements are “end products”, that is, commercial products to be sold, from the other side – they are “intermediate products” for use in other construction products such as concretes. That is why a necessity occurred to develop normative documents, in accordance with which the alkali activated cements could be used for making concretes and other construction products.

In parallel, in order to facilitate bringing this technology into a large-scale commercial application worldwide two RILEM Technical Committees “Alkali-activated Materials” (2008-2012) and “Durability testing of alkali-activated materials” (2012- currently) have been organized.
As a result of work of the first mentioned Technical Committee the following conclusions have been drawn:
national standards which can be applicable without any modification

- Of existing standards (EN and ASTM), only ASTM C 1157 has no restrictions on the composition of the cement or its constituents.
- Acceptance of ASTM C 1157 by the market or authorities is limited
- – regulatory acceptance in only 5 out of 50 states in the USA.
- Canadian standard CSA A3004-E1, with highly significant performance-based provisions, may be applicable to AAM.
- Ukrainian and former USSR standards include an extensive prescriptive framework for each type of mix design and source material.

2.2 Second step: standardisation of AAC concretes

It is recognized that in physico-technical properties and cost the AAC concretes are highly competitive to OPC-based ones. In cost estimation one should take into account a longer life span of the AAC concretes due to higher durability and beneficial environmental aspects such as carbon dioxide reduction and not only costs of raw materials and manufacture. The earlier issued national standard for AAC concretes [6] covered only one type of alkali activated cement - the alkali activated slag cement conforming to [4] and not all types of the cements as is now covered by the newly issued standard [5].
This updated standard [7] covers all AAC types included in the updated standard for the alkali activated cements [5]. For this, it was necessary to collect and make a compilation of all experience obtained earlier in the USSR and Ukraine with regard to the AAC concretes. This procedure of standardisation was in line with standardisation rules and international practice, according to which a standard could be issued in case when an extensive experience is collected and proved accordingly from many years of research and development and from wide practical application. One variety of these concretes, the alkali- activated slag cement concretes [8, 9], found wide use in practice of construction on the territory of the USSR. A priority was given to granulated blast-furnace slags because of huge amounts available in the USSR, low cost (for metal producers- for free, being their own by-product). That is why a commercial scale production of the alkali-activated slag cement concretes (both monolith and precast) was organized near or on the territory of metallurgical plants (as “side production”- concrete factory).
High performance characteristics of the AAC concretes are supported by over 55- year service life of the AAC concrete structures as well as by a number of certified tests that have been performed by leading institutions of the USSR. These high strength characteristics guarantee highly advantageous specialty properties: frost resistance (in

excess of 1000 freeze/thaw cycles), resistance to water penetration (over 2 MPa), resistance in aggressive environments, inclusive of solutions of magnesium and sulphate salts, an ability to harden at low temperatures and many others. All this allows to provide high performance properties of the AAC concretes and their retention in time (durability). This standard gives specification of basic quality characteristics: mean density; compressive strength; strength in axial tension; tensile strength in flexure; resistance to freezing/thawing; resistance to water penetration.

In compressive strength at standard age the AAC concretes are classified as given in Table 1 (the compressive strength at 28 days of 150 mm diameter by 300 mm cylinders or the compressive strength at 28 days of 150 mm cubes is used for classification).

Table 1

Compressive strength classes for the heavy-weight alkali-activated cement concretes

Compressive strength class	**Minimum compressive strength, MPa**	
	cylinder strength	**cube strength**
C 8/10	8	10
C 12/15	12	15
C 16/20	16	20
C 20/25	20	25
C 25/30	25	30
C 30/37	30	37
C35/45	35	45
C 40/50	40	50
C 45/55	45	55
C 50/60	50	60
C 55/67	55	67
C 60/75	60	75
C 70/85	70	85
C 80/95	80	95
C 90/105	90	105
C100/115	100	115
C110/125	110	125

A minimum allowed cement content, cement type and class according to [5] are to be chosen depending upon type of reinforcement and operational use conditions of concrete structures (Table 2).

Table 2:

Cement type and class vs. intended use and service conditions (the alkali-activated cement types in accordance with Table 1 [5]).

Type of reinforcement	**Operational use conditions (atmospheric exposure)**	**Cement type and cement content, kg/m^3**		
		ЛЦЕМ I, ЛЦЕМ I-З	**ЛЦЕМ II, ЛЦЕМ IV**	**ЛЦЕМ III-З, ЛЦЕМ III-Б, ЛЦЕМ V**
Non reinforced	No	not specified	not specified	not specified
	Yes	150	170	170
Non-prestressed reinforcement	No	150	170	180
	Yes	200	220	240
Prestressed reinforcement	No	220	240	270
	Yes	240	270	300

From economical point of view (material and energy savings), ecological and other aspects, the AAC concretes can replace successfully other traditional cement concretes [8, 9]. With this newly issued standard it became possible to continue wide introduction of the AAC concretes into practice of construction not only as an alternative solution to portland and other cement concretes, but at the same time for solution of a number of technical (special fields of construction) and ecological problems [10].

2.3 Third step: standardised recommendations for manufacturing technology and use

The third normative document (The manual on the production and use of alkali activated cements, concretes and structures from them) is applicable to production and use of AACs, heavyweight and fine aggregate AAC concretes as well as concrete and reinforced concrete structures from them in accordance with Ukrainian basic building regulations for application in common and aggressive environments, common use like industrial, civil, agricultural, hydro engineering, mining, etc., inclusive of those cast-on-situ ones, with taking into account their high water impermeability, corrosion resistance and other performance properties. The manufacturing process and quality of the AAC concrete products should be in compliance with the requirements of the Ukrainian building regulations in their parts concerning the alkali activated slag cements as well as requirements of valid normative documents currently in force and working drawings for all types of products from heavyweight portland cement concretes. It is not required to get any approval from the designer in order to replace portland cements with the alkali activated ones and to develop any additional technical specification for such products and structures.

3. Concluding remarks

A set of normative documents issued in Ukraine for the alkali-activated materials, manufacturing technology and use is an important step on the way of commercialization of these materials in Ukraine, EU and over the world. These standards allow for to use these materials side by side with portland cement concrete products without obtaining any additional approval or permission.

References

1. EU Council Directive 89/106/EEC dated 21.12. 1988.
2. EU Regulation No 305/2011 of the European Parliament and the Council dated 9.03.2011.
3. EN-197-1:2000 Cement- Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
4. DSTU B V. 2.7-24-95 “Slag Alkaline Binder. Specifications”.
5. DSTU B V. 2.7-181:2009 “Alkaline cements. Specifications”.
6. DSTU B V.2.7-25-95 “Heavy-weight alkali-activated slag cement concretes. Specifications”.
7. DSTU B V. 2.7-25:2011 “Heavy-weight alkali- activated cement concretes. Specification”.
8. Glukhovsky, V.D.: Soil silicate articles and structures, Budivelnik Publish, Kiev, 1967.
9. Shi, C.; Krivenko, P.; Roy, D.: Alkali activated cements and concretes, Taylor and Francis, 2006
10. Kavalerova, E.S.; Krivenko, P.V.; Rostovskaya, G.S.: *New National Standard of Ukraine for Heavy-weight Alkali Activated Cement Concretes*, Proc. Second Int. Conf. on Advances in Chemically- Activated Materials, China, RILEM Publ S.A.R.L. (2014) S. 449- 459.

Authors:

Professor DSc(Eng) P. Krivenko pavlo.kryvenko@gmail.com
PhD E. Kavalerova elena.kavalerova@gmail.com

V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials (SRIBM),
Kiev National University of Civil Engineering and Architecture
Vozdukhoflotsky prospect 31
03037 Kiev
Ukraine

Charchenko A.I, Sugkojev S.A., Charchenko I.J.

Kompositbindemittel fur Hochdruckinjektionen bei wasser-gesätigten Boden

Zurzeit findet auf dem Baumarkt beim Erschließen des Erdreichs das Düsenstrahlverfahren (DSV) ziemlich breite Verwendung. Das Wesen dieses Verfahrens besteht in der Bildung eines Zement-Bodengemisch-Körpers durch intensive Mischung der Bodenteilchen und Zement-Wasser-Suspension. Der durch die Drüse des drehenden Monitors unter dem Druck 40…60 MPa zu injizierende Strahl der Zement-Wasser-Suspension schneidet auf, dispergiert die Struktur und ersetzt teilweise den Boden mit der Bildung eines Zement-Bodengemisches, das nach der Erhärtung die Bildung eines Zement-Bodengemisch-Körpers (ZBK) sichert. Zurzeit finden verschiedene Methoden der Hochdruck-Bodenvermörtelung breite praktische Verwendung, wie: Simplex-Düsenstrahlverfahren (Jet-1), bei dem durch eine Drüse der Strahl der Zement-Wasser-Suspension injiziert wird; Duplex-Düsenstrahlverfahren (Jet-2), bei dem durch die Drüsen des drehenden Monitors gleichzeitig die Zement-Wasser-Suspension injiziert und die Druckluft (oder das Druckwasser) zugeführt wird; Triplex-Düsenstrahlverfahren (Jet -3), bei dem durch die Drüsen des drehenden Monitors gleichzeitige Zuführung der Zement-Wasser-Suspension, Druckluft und des Druckwassers gewährleistet wird. Jede von den oben genannten Modifikationen des Düsenstrahlverfahrens hat ein optimales Anwendungsgebiet bei der Lösung dieser oder jener geotechnischen Aufgaben unter Berücksichtigung konkreter geologischen Verhältnissen.

In Abhängigkeit von der Art des zu festigenden Bodens und des anzuwendenden Verfahrens der Hochdruck-Bodenvermörtelung können sich der zu bildende Berechnungsdurchmesser der Zement-Boden-Säule (DSV-Säule) und die Festigkeitseigenschaften des gefestigten Bodens in ziemlich großem Bereich ändern. Solche Verfahrensparameter wie Druck, Drehgeschwindigkeit und Hebegeschwindigkeit des Monitors bestimmen den Durchmesser und die Kontinuität des zu bildenden Zement-Bodengemisch-Körpers wesentlich. Die Festigkeits- und Umformungseigenschaften sowie der Durchlässigkeitsfaktor des gebildeten Zement-Bodengemisch-Körpers hängen dabei von dem Wert W/Z, von der Zementaktivität, Viskosität der Zement-Wasser-Suspension, die durch die Einführung verschiedener Plastifizierungszusatzmittel geregelt werden kann, maßgebend ab.

Für die Vorbestimmung der Festigkeit vom Bodenbeton wird die Verwendung der Abhängigkeit dessen Festigkeit von W/Z /1/ unter Berücksichtigung des Einflusses des Bewässerungsgrades und Bodenporosität vorgeschlagen, die in verallgemeinerter Form wie folgt darzustellen ist:

$$Rw=106\cdot\left\{\frac{2{,}45\left(1-\Pi гр-0{,}01\frac{\Gamma\cdot W гр}{g_в}\right)-10^{\frac{\Gamma\cdot W гр}{g_в}\left(\frac{1}{Ц}-\frac{1}{g_ц}\right)}}{(1-\Pi гр)\left(\frac{В}{Ц}\right)}\right\}^2, \quad (1)$$

Rw – Bodenbetonfestigkeit auf dem feuchten Boden, Ц – Zementgehalt im Bodenbeton, kg/m3, gц, gв – Dichte der Zementkörner und des Wassers, kg/m3, Пгр – Porosität des Ausgangsbodens, m3/m3, Wrp – Bodenfeuchte, Massen-%.

Die rechnerisch ermittelte Bodenbetonfestigkeit entspricht aber in der Regel der tatsächlichen Bodenbetonfestigkeit für lose wassergesättigte Böden erst einigermaßen. Unter realen Bedingungen ist der Bodensäule in der Regel inhomogen, und der zu bearbeitende Bereich stellt eine Schichtenstruktur aus Sanden, Lehmböden, Lehmsanden u.a.m. dar. Die Darstellung eines beliebigen Bodens als losen Bodens, der sich nur durch die Feuchte und Porosität, auszufüllendes Wasser oder Wasser-Zement-Lösung unterscheidet, berücksichtigt nicht, dass gebundener Boden die Bodenteilchen in der Form von Aggregaten enthalten kann, wo sich das Wasser in gebundenem Zustand befindet und als freies Wasser nicht anzusehen ist. Das unterscheidet die Entwicklung der Strukturierungsprozessen, die bei der Erhärtung des Zement-Bodengemisches nach der Hochdruck-Betonvermörtelung verlaufen, von der klassischen Betontechnologie prinzipiell und erschwert die Verwendung der in der Betontechnologie bekannten Gesetzmäßigkeiten zwecks der Prognosebewertung der Bodenbetonfestigkeit. In diesem Zusammenhang sollen die Berechnungskennziffern aufgrund der Bodeneigenschaften durch die Ergebnisse der Feldprüfungen unbedingt bestätigt werden, was die Grundlage für entsprechende Korrektur der technischen Regeln ist. Der Berechnungswert der Bodenbetonfestigkeit ist dabei unter Berücksichtigung des Dispersions- und Wassersättigungsgrades des Bodens zu korrigieren.

Aufgrund der durchgeführten Forschungen sowohl im Labor als auch unter Betriebsbedingungen wurde festgestellt, dass für die Zement-Wasser-Lösungen mit W/Z=0,8…1,2 niedrige Sedimentationsbeständigkeit kennzeichnend ist. (Abb. 1)

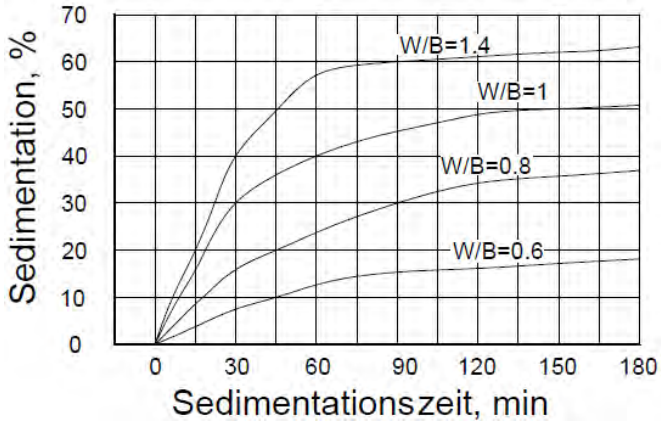


Abb.1: Einfluss der W/Z-Wert auf der Sedimentation den Zementsuspension auf der Basis von Kompositbidemittel: PZ -70%+ KM-30%

Wie die Ergebnisse der Feldprüfungen zeigen, kann bei der Bildung der Dichtungsschürze aufgrund der Zement-Wasser-Suspensionen mit W/Z über 0,8 im Oberbereich des Zement-Bodengemisch-Körpers eine Wasserschicht mit der Stärke

20% von der Projektstärke der Dichtungsschürze entstehen, deren Vorhandensein ihre Abdichtungseigenschaften wesentlich verschlechtert. Zwecks der Erhöhung der Sedimentationsbeständigkeit und Verbesserung der Fließeigenschaften vom Injektionsstoff wird es empfohlen mineralische Feinstfüllstoffe einzuführen, deren Vorhandensein die Wasserabscheidung wesentlich reduziert, Abdichtungseigenschaften des Bodenbetonkörpers ohne Reduzierung seiner Festigkeitseigenschaften verbessert. Diesbezüglich ist das Problem der Modifizierung von Zementeigenschaften durch die Einführung in die Zementzusammensetzung von hydraulisch aktiven mineralischen Feinstfüllstoffen, die die Entwicklung der Eigenschaften der Zement-Bodengemisch-Körper gemäß den Projektforderungen sichern, sehr aktuell. (Abb. 2)

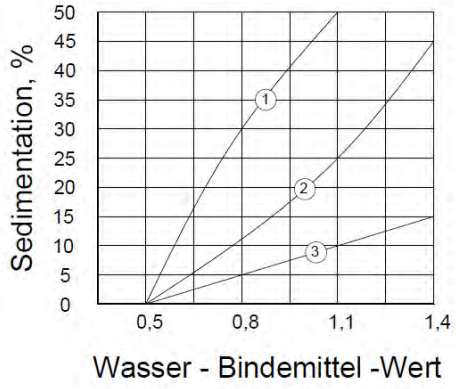


Abb. 2 Einflusss der Zusatzstoffe auf der Sedimentation der Zementsuspension: 1- PZ 90% + Bentonit 6%; 2 - PZ 70% + KM 30%; 3 - PZ 42,5 100%

Die Darstellung des Bodenbetons im Düsenstrahlverfahren als kleinkörnigen Zementbetons gibt die Möglichkeit die bekannte Normativbasis und die Methodologie der Betontechnologien auszunutzen, aus neuen Sichten die Fragen der Planung, Auswahl und Regelung der Zusammensetzung von Kompositbindemitteln für Düsenstrahlverfahren, der Vorbestimmung und Kontrolle der Festigkeit, Homogenität und Dauerfestigkeit (Frost- und Korrosionsbeständigkeit) des Bodenbetons unter Berücksichtigung der Besonderheiten, Spezifik des Düsenstrahlverfahrens anzusehen.

Solcher Ansatz, bei aller seiner äußerlichen Anziehung, ist aber durch grundsätzliche Unterschiede des Düsenstrahlverfahrens von der traditionellen Betontechnologie eingeschränkt, unter denen folgende zwei Besonderheiten für die Struktur und Eigenschaften des gefertigten Bodenbetons besonders wichtig sind:

- als Zuschlag im Bodenbeton kann beim Düsenstrahlverfahren sowie bei anderen Verfahren der Bodenbefestigung der die Teilchen in der Form von Aggregaten enthaltende gebundene Boden (darunter Lehm oder Schlammboden u.ä.) eingesetzt werden;

- beim Düsenstrahlverfahren werden Bodenbetongemische mit höherem Wassergehalt im Vergleich mit der gewöhnlichen Betontechnologie eingesetzt.

Die Bodenbetoneigenschaften im Düsenstrahlverfahren können sich also von den Eigenschaften des kleinkörnigen Zementbetons bei vergleichbaren Werten von W/Z und Zementverbrauch wesentlich unterscheiden.

Im Unterschied vom gewöhnlichen Betongemisch gewinnt beim Düsenstrahlverfahren die Anpassung der Anfangsberechnungszusammensetzungen des Bodenbetons nach der Bodenfeuchtigkeit eine wesentliche Bedeutung. Solche Anpassung der Zusammensetzungen des Bodenbetongemisches ist unterschiedlich für gebundene (wie Lehm-, Schlammboden u.ä.) und lose (wie Sandboden) Böden.

Aufgrund der theoretischen und experimentellen Forschungen wurde festgestellt, dass für die Berechnung der Festigkeitseigenschaften und Bewertung der Dauerfestigkeit des Bodenbetons die für die kleinkörnigen Zementbetone festgestellten grundlegenden Gesetzmäßigkeiten anwendbar sind. Der Boden ist dabei als Betonzuschlag, bestehend aus zwei Teilen, anzusehen: aus dem Teil des losen Bodens, analog den Fraktionen vom Standardsand, und dem Teil, bestehend aus den Aggregaten des gebundenen Bodens. Mit Rücksicht auf die mehr entwickelte Oberfläche der Bodenteilchen im Vergleich mit dem Bauquarzsand sowie ziemlich hohen Wassergehalt des Naturbodens ist dabei die konstruktive und technologische Bestimmungsgröße nicht die Aktivität des Zements, sondern dessen Gehalt in der Zusammensetzung des Bodenbetons. Wie es sich aus der Tabelle 1 ergibt, bleibt die Hauptgesetzmäßigkeit der Änderung der Bodenbetonfestigkeit von W/Z für die Böden mit unterschiedlichem Wassergehalt erhalten. Der Einfluss von W/Z als Bestimmungsgröße sinkt mit dem Wachstum der Höhe des Wassergehalts Wg, die immer bemerkbarere Rolle im Einfluss auf die Festigkeit zu spielen beginnt, besonders ab Wg>10 %.

Tab.1
Einfluss des Bodenwassergehalts (Wg) und W/Z auf die Bodenbetonfestigkeit.

Wg, %	Bodenbetonfestigkeit RBb, MPa										
	W/Z										
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
0	37,5	29,2	23,2	18,8	15,3	12,5	10,2	8,3	6,7	5,4	4,2
2	33,8	26,3	20,9	16,9	13,8	11,3	9,2	7,5	6,0	4,9	3,8
5	28,1	21,9	17,4	14,1	11,5	9,4	7,7	6,2	5,0	4,1	3,2
10	18,8	14,6	11,6	9,4	7,7	6,3	5,1	4,2	3,4	2,7	2,1
15	9,4	7,3	5,8	4,7	3,9	3,2	2,6	2,1	1,7	1,4	1,1
20	1,9	1,5	1,2	0,9	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2

Es sei bemerkt, dass der Zementverbrauch und nicht die Zementaktivität eine selbständige die Festigkeit beeinflussende Größe im Bodenbeton ist, insbesondere beim hohen Wassergehalt im Boden, Wg=10 % und mehr (Abb. 3). Zwecks der Forschung des Einflusses von Zementverbrauch und Zementaktivität auf die

Bodenbetonfestigkeit mit verschiedenem Bewässerungsgrad wurde ein 2-Faktoren-Experiment laut der Tabelle 2 durchgeführt.

Tab.2

Einflussfaktoren			
(X1) aktiveZement , Mpa		(X2) VerbrauchBindemittel ,kg/m3	
+	500	+	900
0	400	0	600
-	300	-	300

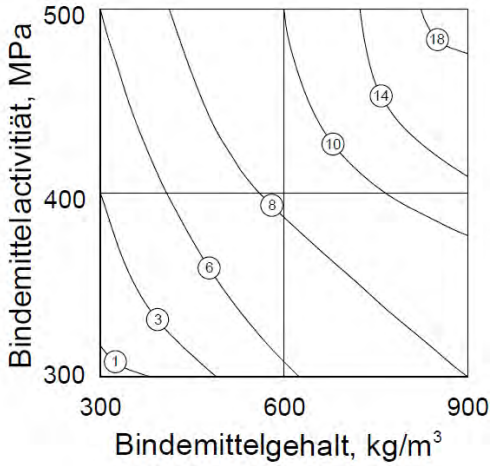


Abb.3: Einfluss der Bindemittelgehalt und seine Aktivitaet auf Druckfestigkeit der Bodenbeton (W/Z=0,8, 1…18 – Druckfestigkeit, Mpa)

Wg=0%; Wg =5 %, Wg =10 %, Wg =15 %, Wg =20 %,

Wg =25 %, Wg =30 %, W/Z=0,8.

Es ist wichtig dabei einen nicht eindeutigen Einfluss des Anteils vom hydraulisch passiven Feinstfüllstoff in der Zusammensetzung des Kompositbindemittels auf die erreichbare Bodenbetonfestigkeit (Abb. 3) zu nennen.

Einerseits reduziert die Vergrößerung des Anteils vom hydraulisch passiven Feinstfüllstoff die Zementaktivität, vergrößert aber die Gesamtmenge des Kompositbindemittels in der Zusammensetzung des Bodenbetons, was in der Erhöhung des Gebundenheits- und Homogenitätsgrades des Bodenbetongemisches zum Ausdruck kommt, was zur Erhöhung dessen Dichte und Festigkeit führt. Die Körner des Feinstfüllstoffes ersetzen einen Teil des losen Bodens, der das in seinen Poren enthaltende freie Wasser abgeben kann, was Ist-W/Z verringert und die Festigkeit des Bodenbetons erhöht.

Das Vorhandensein des Feinstfüllstoffes in der Zusammensetzung des Kompositbindemittels verringert also den für seine Festigkeit schädlichen Einfluss der Feuchtigkeit eines Bodenteils, vertreten durch losen Boden. Je höher dabei die Bodenfeuchtigkeit ist, desto bedeutsamer ist der Einfluss der Feinstfüllstoffmenge und desto weniger negativer Gesamteinfluss des Bodenbewässerungsgrades auf die Bodenbetonfestigkeit. Zum Beispiel, bei der Feuchtigkeit W=20 % und höher wächst sogar die Bodenbetonfestigkeit mit dem Wachstum des Anteils vom hydraulisch passiven Feinstfüllstoff in der Zusammensetzung des Kompositbindemittels (Abb. 4).

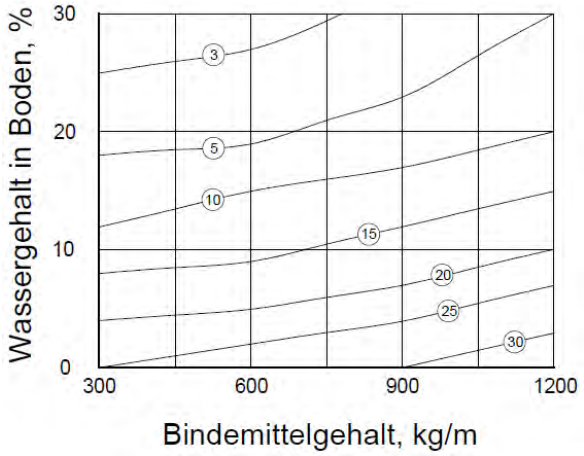


Abb.4: Einfluss der Wassergehalt in Boden auf der Druckfestigkeit nach HDI-Verfahren mit unterschiedliche Bindemittelgehalt (W/Z=0,8; 3…30 – Druckfestigkeit , Mpa).

Der Wassergehalt des beim Düsenstrahlverfahren zu erzeugenden Bodenbetongemisches kann 200-300 l/m3 und mehr erreichen und dem Wassergehalt der beweglichen und gegossenen Betongemische entsprechen und den übersteigen. In Analogie zum gewöhnlichen Zementbeton führt in der Regel solcher hohe Wassergehalt des Bodenbetongemisches zur Vergrößerung des Volumens und der Abmessungen von Kapillarporen des zu fertigenden Bodenbetons. Gleichzeitig wächst das Risiko der Entmischbarkeit des Bodenbetongemisches, erhöht sich die Inhomogenität des Bodenbetons, verringert sich seine Dauerfestigkeit. Diese Besonderheiten des Düsenstrahlverfahrens sind bei der Analyse der Zusammensetzungen und Vorbestimmung der Bodenbetoneigenschaften zu beachten. Die Größe, die die Festigkeitseigenschaften des Zement-Bodengemisch-Körpers bestimmt, ist dabei nicht die Aktivität des Bindemittels, sondern dessen Gehalt in der Zusammensetzung des Bodenbetons. (Abb. 5)

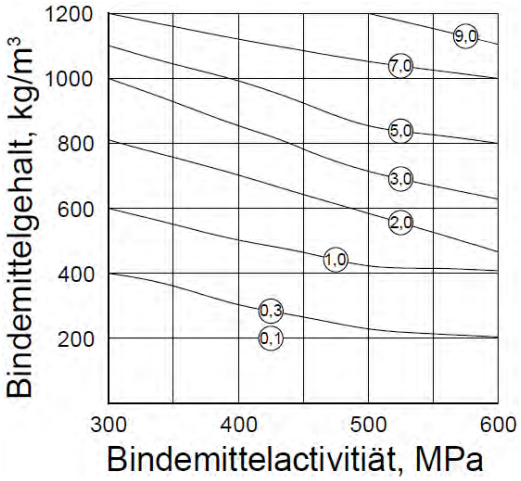


Abb.5: Einfluss der Bindemittelgehalt und seine Aktivitaet auf Druckfestigkeit der Bodenbeton (W/Z=0,8, Wassergehalt in Boden – 15%, 0,1…9,0 – Druckfestigkeit, Mpa)

Unter Einnahme der erwähnten Unterschiede setzt die Darstellung des Bodenbetons als eines kleinkörnigen Betons das Vorhandensein der Information über dessen Zusammensetzung, Möglichkeit deren Ermittlung (Berechnung und Auswahl), Regelung (Anpassung und Kontrolle) im Laufe des Düsenstrahlverfahrens voraus.

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing., Sugkojev S.A. sugkoev@mail.ru
Gorgeostroj
Russian Federation, 115114,
Moscow, Letnikovskaya str, 11/10 – 13

A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Ben Haha, M. Zajac

Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Glasphase von Zementersatzstoffen (SCMs) auf deren Auflösungsverhalten und Reaktivität

1. Einleitung

Bei der Reduzierung der durch die Klinkerherstellung entstehenden CO_2-Emissionen spielen Zementersatzstoffe (SCMs - Supplementary cementitious materials) eine zunehmend wichtigere Rolle [1]. SCMs wie Hüttensande (HÜS) oder Flugaschen (FA) finden Anwendung bei der Herstellung von Mehrkomponentenzementen mit dem Ziel der Reduzierung des Klinkeranteils [2]. Während sich dies positiv auf die Emission von CO_2 auswirkt, stellt die im Vergleich zu Portlandzement speziell zu frühen Hydratationszeiten langsamere Festigkeitsentwicklung von Kompositzementen [3,4] eine besondere Herausforderung dar. Um die Frühfestigkeiten bei Verwendung von SCMs zu optimieren ist es notwendig, Kenntnisse über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der SCMs, insbesondere deren reaktiver amorpher Anteile, auf ihre Reaktivität selbst zu erhalten.

Neben wenig bis nicht reaktiven kristallinen Phasen enthalten Hüttensande und Flugaschen signifikante Anteile an reaktiven amorphen Phasen. Diese wiederum können grundsätzlich als (Calcium-)Aluminosilikatgläser beschrieben werden (siehe hierzu die grau hinterlegten Bereiche in Abb. 1). Während kieselsäurereiche Flugaschen puzzolanische Eigenschaften aufweisen, sind kalkreiche Flugaschen und Hüttensande aufgrund des erhöhten CaO-Gehalts in den amorphen Phasen latenthydraulische Materialien. Weiterhin weisen Hüttensand-Gläser grundsätzlich einen höheren MgO-Gehalt auf als Flugasche-Gläser, während sich der Gehalt an Al_2O_3 gegenläufig verhält. In hochalkalischen wässrigen Lösungen (pH ~13), wie sie in Zementporenlösungen vorliegen, werden Aluminosilikatgläser aufgelöst. Das Auflösungsverhalten wird dabei durch die Zusammensetzung der wässrigen Lösung, jedoch auch insbesondere durch die Glaszusammensetzung selbst und den Polymerisationsgrad der Gläser, welcher als Verhältnis von netzwerkmodifizierenden zu netzwerkbildenden Oxiden (NBO/T) betrachtet werden kann, bestimmt [5, 6].

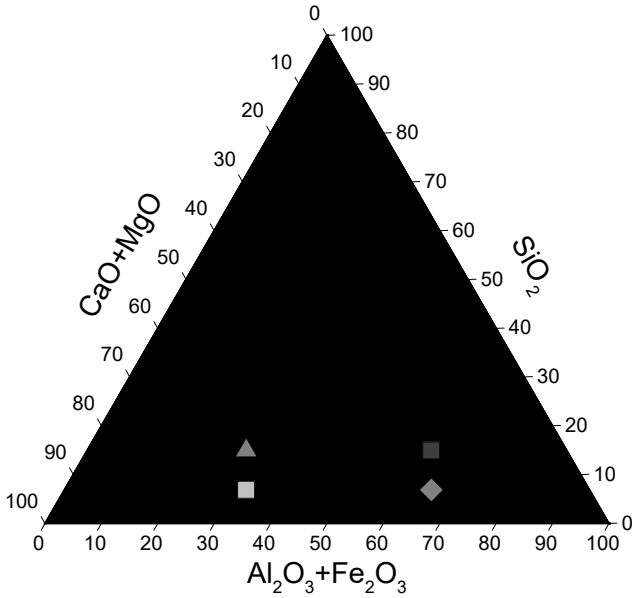


Abb. 1 - In dieser Studie verwendete Glaszusammensetzungen. In der Darstellung sind nur die angegebenen Komponenten normiert auf 100 Mol-% berücksichtigt. Die aktuellen Glaszusammensetzungen sind Tab. 1 zu entnehmen.

Diese Studie zeigt den Einfluss der Zusammensetzung von syntheti-

schen Gläsern auf deren Reaktivität. Die untersuchten Gläser entsprechen dabei Glaszusammensetzungen, wie sie im amorphen Anteil von Flugaschen und Hüttensanden zu finden sind. Neben Auflösungsversuchen bei hohem pH (>13) wurden kalorimetrische und thermogravimetrische (TGA) Untersuchungen an Modellsystemen durchgeführt und durch thermodynamische Berechnungen ergänzt.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Glassynthese- und Charakterisierung

Sämtliche in Abb. 1 und Tab. 1 aufgezeigte Gläser wurden aus Laborchemikalien (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 $CaCO_3$, $MgCO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3) synthetisiert. Die vorab homogenisierten Ausgangsmischungen wurden in einem Platintiegel zunächst für 1 Stunde bei 900°C decarbonatisiert, anschließend für 2 Stunden bei 1500°C geschmolzen und an Luft abgekühlt. Die in einer Kugelmühle aufgemahlenen Gläser wurden gesiebt (Maschenweite 63 und 40 µm) und im Ultraschallbad zunächst in deionisiertem Wasser und anschließend in Aceton gewaschen. An den Oberflächen der gröberen Partikel adsorbierte Feinstpartikel konnten so weitestgehend entfernt werden. Abb. 2a zeigt die Korngrößenverteilung (PSD) der aufbereiteten Glaspulver. Als inertes Referenzmaterial wurde kommerziell erhältliches Quarzmehl verwendet. Die im Vergleich zu den Gläsern leicht abweichende PSD des Quarzmehls erklärt sich aus der völligen Abwesenheit von Partikeln <30 µm. Die in Abb. 2b gezeigten Pulverdiffraktogramme lassen keine Bragg-Reflexe erkennen, was den völlig amorphen Charakter der Gläser wiederspiegelt.

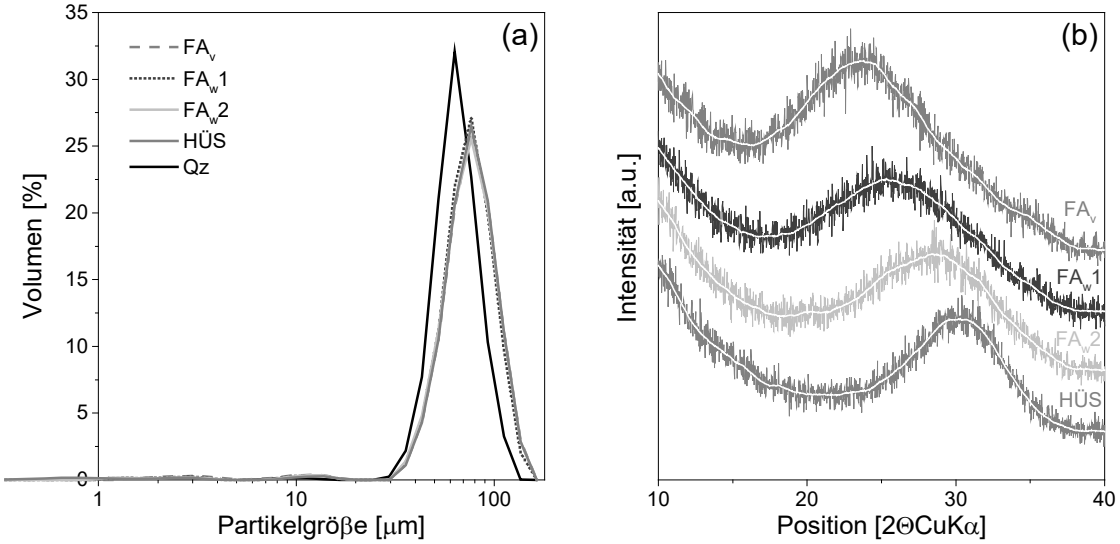


Abb. 2 – (a) Korngrössenverteilung der aufbereiteten Glaspulver, ermittelt über Laserbeugung. (b) Pulverdiffraktogramme der Glaspulver.

Die Dichte der aufbereiteten Gläser wurde mittels Heliumpyknometrie ermittelt und gemeinsam mit der PSD zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (S) verwendet. Weiterhin wurde NBO/T wurde in Anlehnung an [7] wie folgt berechnet, wobei Al_2O_3 ausschließlich als Netzwerkwandler betrachtet wurde:

$$\mathrm{NBO/T} = \frac{2(\mathrm{CaO} + \mathrm{MgO} + \mathrm{K_2O} + \mathrm{Na_2O} + \mathrm{Al_2O_3}) - 6\mathrm{Fe_2O_3}}{\mathrm{SiO_2} + \mathrm{TiO_2}}$$

Sämtliche aufgeführte Parameter können Tab. 2 entnommen werden.

Tab. 1 – Chemische Zusammensetzung der synthetisierten Gläser. Angaben in [Mol-%].

Glastyp	Flugasche - V		Flugasche - W				Hüttensand	
Notation	FA_v		FA_w1		FA_w2		HÜS	
	Mol.%	M.%	Mol.%	M.%	Mol.%	M.%	Mol.%	M.%
SiO_2	70.3	63.5	59.1	55.3	48.6	47.0	38.6	38.6
Al_2O_3	14.1	21.6	11.9	18.8	9.7	16.0	7.7	13.1
Fe_2O_3	0.4	0.9	0.3	0.8	0.3	0.7	0.2	0.6
CaO	7.9	6.7	18.6	16.2	28.6	25.8	38.2	35.6
MgO	2.6	1.6	6.1	3.8	9.4	6.1	12.6	8.4
K_2O	2.3	3.3	1.9	2.8	1.6	2.4	1.2	1.9
Na_2O	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2	1.2	0.9	1.0
TiO_2	0.7	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8

Tab. 2 – Physikalische Kennwerte der verwendeten Materialien sowie NBO/T.

	Dichte [g/cm^2]	d_{50} [µm]	S [m^2/g][	NBO/T
FA_v	2.48	75.1	0.036	0.78
FA_w1	2.63	75.2	0.034	1.30
FA_w2	2.78	76.6	0.032	2.02
HÜS	2.89	77.1	0.029	3.06
Qz	2.66	58.5	0.038	n.b.

2.2 Probenpräparation und Methoden

Die Versuche zur Glasauflösung wurden bei einem Verhältnis von 0.3 M KOH-Lösung zu Glas von 1000 durchgeführt (100 g Lösung/0.1 g Glas). Diese Bedingungen wurden gewählt um die Ausfällung von Hydratphasen zu verhindern. Das Verhältnis von spezifischer Oberfläche der Feststoffe zum Volumen der KOH-Lösung lag dabei zwischen 0.29 und 0.38 cm^2/cm^3. Die Proben wurden versiegelt in 100 ml PE-Flaschen bis zur Analyse bei 20°C auf einem Horizontalschüttler (100 U/min) gelagert. Nach 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48 und 168 Stunden wurde die Flüssigphase mittels Ionenchromatographie untersucht.

Tab. 3 – Mischungszusammensetzungen für Auflösungs- und Puzzolanitätstests.

	Einheit	Glasauflösung	Puzzolanitätstest
Glaspulver	[g]	0.1	55.7
$Ca(OH)_2$	[g]	-	38.8
$CaCO_3$	[g]	-	5.5
∑ Feststoff	[M.%]	100	100
0.3M KOH-Lösung	[g]	100	100
Wasser/Feststoff	[g/g]	1000	1.0

Die Modellsysteme bestehen aus Glaspulver, Portlandit und Calcit, wobei Portlandit im Überschuss vorhanden ist, um eine vollständige Umsetzung der Gläser in einer puzzolanischen Reaktion zu gewährleisten. Calcit erlaubt die Bildung von Monocarbonat, was realistischere Bedingungen im Hinblick auf Zementsysteme darstellt [8]. Proben für kalorimetrische Untersuchungen wurden ausgehend von 6 g Trockensubstanz ex-

tern gemischt. Der spezifische Wärmefluss bei 20°C wurde bis zu 168 Stunden aufgezeichnet. Thermogravimetrische Analysen wurden nach 2, 7, 14, 28 und 91 Tagen durchgeführt. Proben hierfür wurden ausgehend von 1,3 g Trockensubstanz hergestellt und anschließend bei 20°C und 90% R.H. gelagert. Vor den Untersuchungen wurde die Reaktion mittels Isopropanol abgestoppt [8]. Die Analysen wurden unter N_2-Atmosphäre durchgeführt. Aus Tab. 3 gehen die prozentualen Mischungszusammensetzungen für die jeweiligen Untersuchungen hervor.
Thermodynamische Berechnungen wurden mit der geochemischen Software GEMS [9] unter Verwendung Datenbank Nagra/PSI [10] und unter Berücksichtigung der zementrelevanten Datenbank CEMDATA 14.01 [11] durchgeführt. Ausgehend von den wasserfreien Trockenzusammensetzungen der Proben wurde die Phasenzusammensetzung als Funktion des Anteils an reagiertem Glas berechnet. Der Abgleich des mittels TGA bestimmten gebundenen Wassers mit den modellierten Werten ermöglicht eine Abschätzung des Anteils an reagiertem Glas. Das gesamte gebundene Wasser wurde hierbei aus dem über TGA bestimmten Gewichtsverlust zwischen 50 und 550°C, bezogen auf die Trockenmasse bei 550°C, bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 3a zeigt die in den Auflösungstests ermittelten Al-Konzentrationen. Aus der zeitlichen Entwicklung wird eine stärkere Auflösung mit zunehmendem Ca-Gehalt der Gläser deutlich. Aus den Al-Konzentrationen kann die Menge des gelösten Al_2O_3 errechnet werden, welche bei ausbleibender Ausfällung von Hydratphasen und/oder bei kongruenter Auflösung (wie von [5] für Calcium-Aluminosilikatgläser gezeigt) dem Gesamtanteil an aufgelöstem Glas entspricht. Da sämtliche Gläser MgO enthalten, kann möglicherweise trotz des hohen Wasser-Feststoff-Verhältnisses (1000) Hydrotalcit ausgefällt werden. Der Rückstand nach 168 Stunden wurde getrocknet und thermogravimetrisch untersucht. Die hier nicht gezeigten Ergebnisse lassen bei allen Proben, jedoch verstärkt bei CaO- und MgO-reichen Zusammensetzungen Ausfällungen an Hydrotalcit und C-S-H erkennen. Dementsprechend sind die in Abb. 3b aufgezeigten Anteile an reagiertem Glas in Bezug auf Hydrotalcitbildung korrigiert.

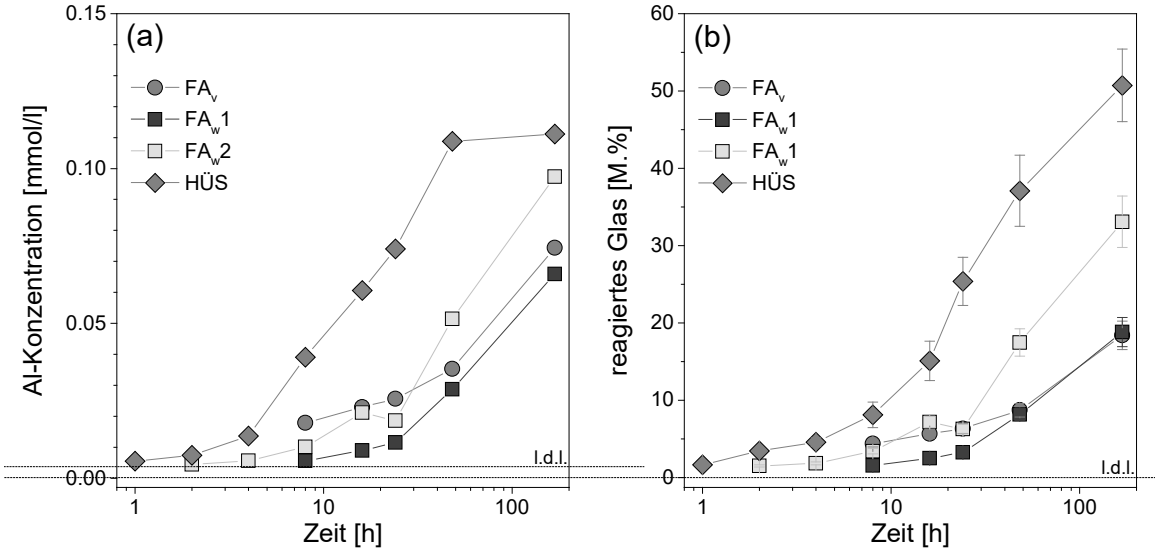


Abb. 3 (a) Al-Konzentrationen in den Auflösungsversuchen. Der rel. Fehler beträgt ≈ 10%. (b) Menge an reagiertem Glas ermittelt aus den Al-Konzentrationen, korrigiert in Bezug auf Ausfällung von Hydrotalcit. l.d.l. = unteres Detektionslimit.

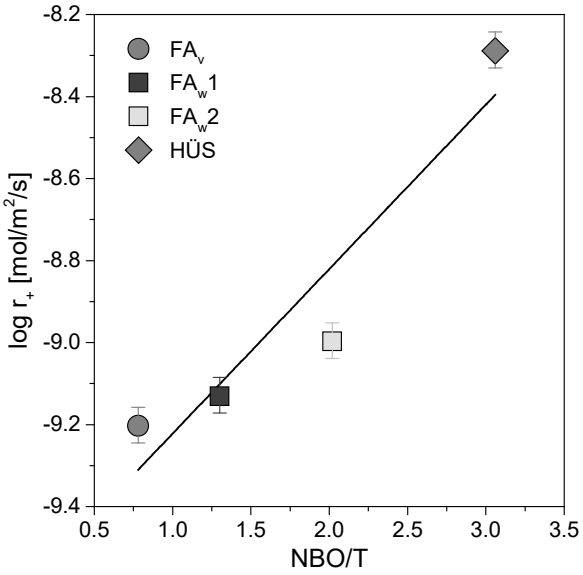


Abb. 4 Logarithmische initiale Auflösungsraten als Funktion von NBO/T.

Die aus dem anfänglichen linearen Anstieg der Al-Konzentrationen (bis zu 48 Stunden bei FA_v, FA_w1 und FA_w2 und bis zu 24 Stunden bei HÜS) errechneten initialen Auflösungsraten r_+ [5] steigen systematisch mit ansteigendem NBO/T wie aus Abb. 4 ersichtlich ist. Die Reaktivität der Gläser steigt mit abnehmendem Polymerisationsgrad.
Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen sind in Abb. 5 dargestellt. Sämtliche Gläser weisen einen deutlich höheren Wärmefluss im Vergleich zur inerten Quarz-Referenz auf. Während der Unterschied zwischen FA_v und FA_w1 noch relativ gering ist, steigt der spezifische Wärmefluss mit steigendem CaO-Gehalt der Gläser merklich an. Beim Hüttensand-Glas HÜS ist ab ca. 24 Stunden ein deutlicher Peak zu erkennen, welcher nach dem Erreichen des Maximums bei ca. 48 Stunden wieder abflacht.
Die bereits beim spezifischen Wärmefluss sichtbaren unterschiedlichen Verläufe werden in der kumulativen Darstellung der freigesetzten Reaktionswärme signifikant. Bezogen auf den niedrigsten Wert bei FA_v steigen die Werte nach 168 Stunden für FA_w1, FA_w2 und HÜS jeweils um 19, 65 und 320 % an.

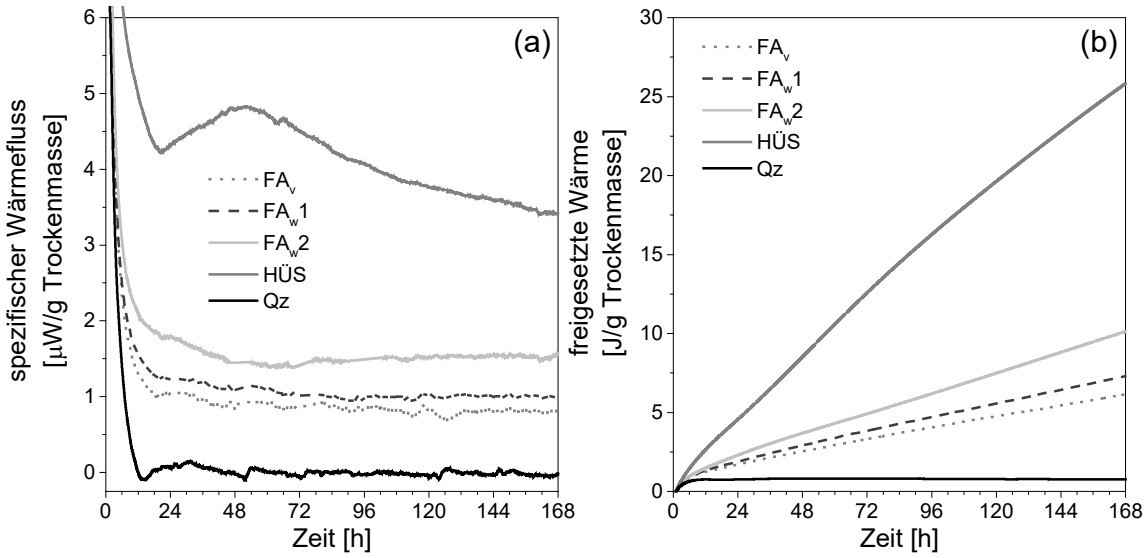


Abb. 5 – (a) Spezifischer Wärmefluss und (b) freigesetzte Reaktionswärme ermittelt über isothermen Wärmefluss.

Das gesamte gebundene Wasser ist in Abb. 6a dargestellt. Der durchschnittliche Wassergehalt der nicht reagierten Proben (9.1 M.%) ergibt sich aus dem hohen initialen Portlanditgehalt. Bedingt durch die bei der Reaktion entstehenden Hydratphasen (C-S-

H, Monocarbonat, Hydrotalcit) steigen die Werte für gebundenes Wasser entsprechend der Reaktivität der Gläser an.
Der Reaktionsgrad der Gläser in Abhängigkeit der Zeit ist in Abb. 6b dargestellt. Die Gläser zeigen dabei ein vergleichbares Verhalten wie bereits in den auflösungsversuchen. Allerdings reagieren die zunehmend kieselsäurereicheren Gläser nicht nur langsamer, auch der über diese Methode bestimmte Reaktionsbeginn verschiebt sich zu späteren Zeiten. Die höheren ermittelten Werte in den Auflösungstests ergeben sich aus den deutlich aggressiveren Bedingungen hinsichtlich der Glaskorrosion, während isotherme Kalorimetrie eine weitaus sensitiver Methode darstellt als TGA und somit bereits zu früheren Zeiten Rückschlüsse auf die Glasreaktion zulässt.

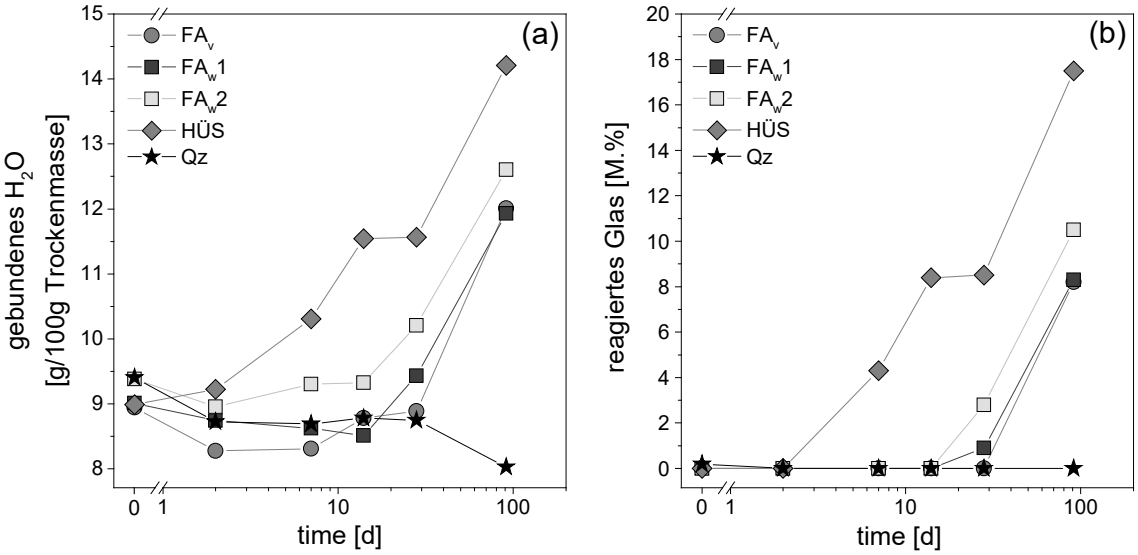


Abb. 6 – (a) Gehalt an gebundenem Wasser normiert auf den Feststoffanteil. Der relative Fehler bedingt durch die Messungenauigkeiten und die Probenaufbereitung liegt zwischen 5 und 10%. (b) Menge an reagiertem Glas bestimmt aus gebundenem Wasser (TGA) in Kombination mit thermodynamischen Berechnungen.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die in dieser Studie präsentierten Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In sämtlichen durchgeführten Untersuchungen zeigt sich eine deutliche Zunahme der Reaktivität der Gläser mit zunehmendem Gehalt an netzwerkmodifizierenden Oxiden bzw. mit abnehmendem Polymerisationsgrad (siehe Abb. 7).
- Die in den Auflösungsversuchen ermittelten Reaktionsgrade sind im Vergleich zu den in den Puzzolanitätstests ermittelten Werten deutlich niedriger. Dies kann durch die Versuchsbedingungen begründet werden, welche bei ersteren eine schnellere Glasauflösung begünstigen.
- Bei den Auflösungsversuchen ist die Ausfällung von Hydratationsprodukten unerwünscht. Dennoch kann es u.U. zur Bildung von Hydratphasen kommen. Um realistische Resultate zu erzielen, müssen ermittelte Werte gegen entsprechende Phasenausfällungen, in diesen Fall von Hydrotalcit, korrigiert werden.
- Als Tracerelement bei den Auflösungsversuchen ist Al gegenüber Si zu bevorzugen. Zwar lässt sich die Ausfällung von C-S-H mittels TGA nachweisen, jedoch ist eine entsprechende Korrektur der Si-Konzentrationen nur bei genauer Kenntnis der C-S-

H-Zusammensetzung möglich. Da die Stöchiometrie von Hydrotalcit, welcher ebenfalls mittels TGA nachgewiesen werden kann, bekannt ist, kann entsprechend korrigiert werden.

- Modellsysteme, welche günstige Bedingungen für eine puzzolanische Reaktion bieten, können verwendet werden, um die Glasreaktion bei Bedingungen wie sie in ähnlicher Weise in Zementsystemen vorherrschen zu untersuchen. Da diese Systeme weniger komplex als Zementsysteme sind, können hier Phänomene untersucht werden, was aufgrund der komplexen Bedingungen in Zementsystemen nur bedingt möglich ist.
- Die Kombination von TGA mit thermodynamischen Berechnungen zur Ermittlung des Reaktionsgrades des Glases hat sich als praktikabel erwiesen. Diese Methode kann in weiteren Untersuchungen dazu dienen, um den Reaktionsgrad von Gläsern oder SCMs in Kompositzementen abzuschätzen.

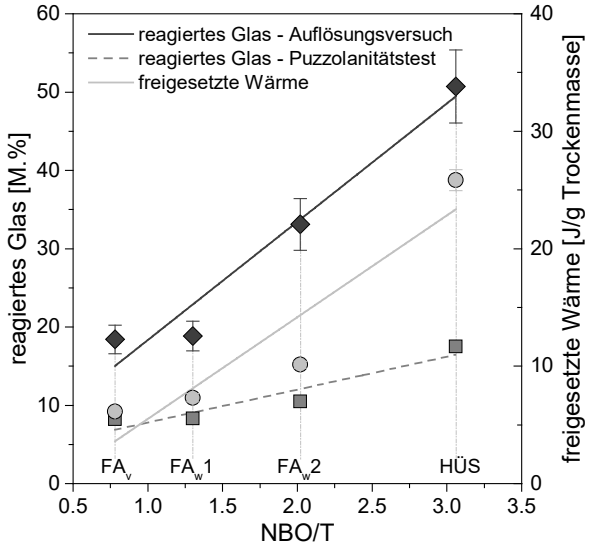


Abb. 7 – Reagiertes Glas nach 7 Tagen im Auflösungsversuch, nach 91 Tagen im Puzzolanitätstest und freigesetzte Wärme nach 7 Tagen im Puzzolanitätstest. Sämtliche Parameter sind dargestellt als Funktion von NBO/T.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei HeidelbergCement für die finanzielle Förderung und Bereitstellung der Materialien. Weiterer Dank gilt Salaheddine Alahrache (Empa) für die Unterstützung bei der Synthese der Gläser sowie Luigi Brunetti (Empa) für die Durchführung der ionenchromatographischen Analysen.

Referenzen

[1] Lothenbach, B., Scrivener, K.L., Hooton, R.D.: *Supplementary cementitious materials,* Cement and Concrete Research 41(2011), S. 1244-1256

[2] Schöler, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Zajac, M.: *Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder*, Cement & Concrete Composites 55 (2015), S. 374-382

[3] Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J.: *Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash*, Cement and Concrete Research 42 (2012), S. 1389-1400

[4] De Weerdt, K., Kjellsen, K.O., Sellevold, E., Justnes, H.: *Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements,* Cement & Concrete Composites 33 (2011), S. 30-38

[5] Snellings, R.: *Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates,* Journal of the American Ceramic Society 96 (2013), S. 2467-2475

[6] Li, C., Sun, H., Li, L.: *A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements,* Cement and Concrete Research 40 (2010), S. 1341-1349

[7] Mills, K.C.: *The Influence of structure on the physico-chemical properties of slags*, ISIJ International 33 (1993), S. 148-155

[8] Deschner, F., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Schwesig, P., Seufert, S., Dittrich, S., Neubauer, J.: *Investigation of a model system to characterize the pozzolanic reactivity of two low Ca fly ashes and a quartz powder,* in: GDCh-Tagung Bauchemie, Hamburg 2011

[9] Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K.V., et al. *GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes*, Computers and Geosciences 17 (2013), S. 1-24

[10] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T.: *Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01*, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA; 2002.

[11] Erhältlich unter http://wwws.empa.ch/plugin/template/empa/*/62204 (Stand: 27.05.2015).

Autoren:

Axel Schöler, Barbara Lothenbach,
Frank, Winnefeld
Empa, Abt. Beton / Bauchemie
CH-8600 Dübendorf

Mohsen BenHaha, Maciej Zajac
HeidelbergCement technology Center
D-69181 Leimen

eMail: axel.schoeler@empa.ch

Görtz, B., Trettin, R.

Untersuchungen zur Verwendungsmöglichkeit von Sekundärrohstoffen als eigenständige Bindemittel ohne Zementanteil

1. Einleitung

Die Verwendung von Sekundärrohstoffen (Reststoffe bzw. Nebenprodukte von Industrieprozessen) für Bindebaustoffe ist aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht von großem Interesse. So lassen sich zum Beispiel Bindemittel ohne Zementanteil unter Verwendung von alkalisch aktivierten Hüttensanden nach Stand der Technik gegenüber Portlandzement mit erheblich geringeren Kosten und Energieaufwand sowie geringeren CO_2-Emissionen mittels Geo-Polymerisation erzeugen. Außerdem handelt es sich bei diesen Stoffen um Neben- bzw. Abfallprodukte anderer Industrieprozesse die so einer weiteren Wertschöpfung zugeführt werden können.
In der Literatur wird hauptsächlich die Herstellung zementfreier Betone auf Basis alkalisch aktivierter Mischungen aus Hüttensand und Flugaschen sowie Flugaschen unter Wärmebehandlung im Bereich von 30 bis 90°C beschrieben, wobei Festigkeiten von Prüfkörpern im Bereich von 30 bis 70 N / mm² erreicht werden können [1, 2, 3] sowie die Herstellung von Mörtelprismen auf Basis alkalisch aktiviertem Hüttensand, Metakaolin, Ziegelmehl und alkalisch aktivierter Flugasche womit 28 Tage Festigkeiten im Bereich von 12 bis 50 N / mm² je nach Sekundärrohstoff erzielt werden können [4].
Nachstehende Untersuchungen an Hüttensand, Flugasche, Ziegelmehl, Rotschlamm und Glasmehl sollen zur Abschätzung einer möglichen Verwendung der Sekundärrohstoffe als eigenständiges Bindemittel ohne Zementanteil dienen. Als inertes Referenzmaterial wurde Quarzmehl eingesetzt.

2. Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde zunächst eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Die Proben wurden dabei als Pulverpresslinge präpariert und als Oxidzusammensetzung ausgewertet.
Für die Bestimmung des Glasgehalts und des Gehalts an kristallinen Phasen innerhalb der verschiedenen Sekundärrohstoffe wurden diese aufgemahlen und mit 10 Gew.-% Zinkoxid als internem Standard für die quantitative Phasenanalyse mittels XRD versetzt.
Zur Abschätzung der hydraulischen Aktivität, bzw. der Reaktivität der Glasphase der Sekundärrohstoffe, wurden diese nach den Hydrauleformeln nach DIN 1164 und Keil berechnet. Die chemische Zusammensetzung der Glasphasen wurde dabei durch den Abzug der Oxidanteile der kristallinen Phasen von der Oxid-Gesamtzusammensetzung erhalten.
Parallel dazu wurde die Wärmeentwicklung der verschiedenen Sekundärrohstoffe gegenüber 2 N NaOH zur Abschätzung der hydraulischen Reaktivität bestimmt. Dabei wurden jeweils 2 g auf eine Partikelgröße von < 63 µm aufgemahlenes Probenmaterial mit 1 g 2 N NaOH in einem Differenz-Wärmeflusskalorimeter zur Reaktion gebracht.
Zur Herstellung von Mörtelprismen wurde von einem System bestehend aus Sekundärrohstoff (B), Sand 0 bis 2 mm (F) und alkalischem Aktivator (Mischung aus 8 N Natronlauge und Wasserglas im Verhältnis 3:1; W) (W/B = 0,56; B/F = 0,66)

ausgegangen. Die Festigkeiten der hergestellten Mörtelprismen wurden nach 7 und 28 Tagen bestimmt.

2.1. Ausgangsmaterial

Nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Sekundärrohstoffe. Auffällig im Vergleich zu allen anderen Proben ist beim Hüttensandmehl der deutliche höhere Gehalt an CaO und MgO. Die Flugasche und das Ziegelmehl weisen hingegen einen höheren Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 auf, wobei der CaO-Gehalt der Flugasche im Vergleich zum Ziegelmehl merklich höher liegt. Das Glasmehl hat ausgenommen vom Quarzmehl (100% SiO_2) den höchsten SiO_2-Anteil, aber auch einen erheblich höheren Anteil an Na_2O, sowie einen niedrigeren Anteil an Al_2O_3 als die anderen Proben.
Generell gilt für Gläser, dass Netzwerkbildner (saure Oxide wie SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3 und P_2O_5 für ein stabiles Netzwerk sorgen wohingegen Netzwerkwandler (Trennstellenbildner, basische Oxide wie Na_2O, K_2O, CaO, MgO, PbO und ZnO) für ein instabiles reaktiveres Netzwerk sorgen. Daraus ergibt sich als Reaktivitätsabschätzung die Reihenfolge Quarzmehl < Rotschlamm << Ziegelmehl < Flugasche < Glasmehl << Hüttensandmehl.

Tab.1:
Chemische Zusammensetzung der Sekundärrohstoffe (Quarzmehl 100% SiO_2)

Oxid	Einheit	Hüttensand	Flugasche	Ziegelmehl	Rotschlamm	Glasmehl
SiO_2	%	36,4	50,8	54,1	8,17	71,0
CaO	%	41,7	19,9	7,29	4,03	11,0
MgO	%	7,33	0,923	5,37	0,065	2,37
Al_2O_3	%	11,2	20,5	19,4	17,43	1,47
Fe_2O_3	%	0,414	3,72	6,71	52,29	0,0482
K_2O	%	0,474	0,19	3,45		0,0376
Na_2O	%	0,238	-	1,07	4,36	13,8
TiO_2	%	1,21	1,34	-	11,98	0,0305
SO_3	%	1,05	2,27	-		0,215
MnO	%	0,270	-	-	0,065	-

Bei der Betrachtung der kristallinen Phasen (Tabelle 2) fällt zunächst einmal auf, dass nur bei der Flugasche hochreaktive Phasen vorhanden sind, während beim Ziegelmehl und Rotschlamm vorwiegend inerte Phasen vorhanden sind. Demzufolge sollten das Ziegelmehl und der Rotschlamm gerade zu frühen Reaktionszeiten bei der Reaktion gegenüber Natronlauge, bzw. bei den Festigkeitsprüfungen an Mörtelprismen zu frühen Prüfterminen deutlich geringere Werte aufweisen.

Tab.2:
Phasenzusammensetzung der Sekundärrohstoffe (Quarzmehl 100% kristallines SiO_2)

Phasen		Anteil M.-%				
		Hütten-sand	Flug-asche	Ziegel-mehl	Rot-schlamm	Glas-mehl
hoch reaktive Phasen	Freikalk	-	1,2	-	-	-
	Anhydrit	-	3,0	-	-	-
	Dicalciumferrit/silikat	-	2,8	-	-	-
	Brownmillerit	-	1	-	-	-
	Tricalciumaluminat	-	1,8	-	-	-
	Calciumaluminiumsulfat	-	-	-	-	-
reaktive Phasen	Aktivglas	100*	56,6*	43,6*	31,0*	100*
schwach reaktive Phasen	Inertglas					
	Metakaolin	-	-	-	-	-
inerte Phasen	Quarz	-	19,4	24,8	-	-
	Eisenoxid	-	0,4	1,2	55,9	-
	Feldspat	-	6,7	22,7	-	-
	Silikat	-	4,1	7,7	12,4	-

* amorpher Anteil

Tabelle 3 zeigt die chemische Zusammensetzung der Glasphasen der Sekundärrohstoffe. Für die Ermittlung der Glasphasenzusammensetzung von Flugasche, Ziegelmehl und Rotschlamm wurden die zur Bildung der kristallinen Phasen benötigten Anteile der Oxide von den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse abgezogen und so berechnet.

Tab.3:
Chemische Zusammensetzung der Glasphase der Sekundärrohstoffe

Oxid	Einheit	Hüttensand	Flugasche	Ziegelmehl	Rotschlamm	Glasmehl
SiO_2	%	36,4	40,6	33,97	6,57	71,0
CaO	%	41,7	22,63	9,07	4,27	11,0
MgO	%	7,33	1,62	11,59	-	2,37
Al_2O_3	%	11,2	29,73	25,48	24,89	1,47
Fe_2O_3	%	0,414	5,18	13,12	46,49	0,0482
K_2O	%	0,474	-	6,77	-	0,0376
Na_2O	%	0,238	-	-	6,11	13,8
TiO_2	%	1,21	-	-	11,57	0,0305
SO_3	%	1,05	0,24	-		0,215
MnO	%	0,270	-	-	-	-

Aufgrund der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und den berechneten chemischen Zusammensetzungen der amorphen Phase können die zu erwartenden Reaktivitäten der verschiedenen Zementzusatzstoffe anhand der Hydrauleformeln nach DIN 1164 und nach Keil in modifizierter Form berechnet werden.

Hydrauleformel nach DIN 1164: $\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + Fe_2O_3 + TiO_2}$;

wobei Werte um 1 eine niedrige hydraulische Aktivität bedeuten und Werte > 1 eine hohe.

Hydraulische Aktivität nach DIN:			
	Hüttensandmehl	1,64	
	Flugasche	1,18	(0,67)
	Ziegelmehl	0,98	(0,43)
	Rotschlamm	0,55	(0,17)
	Glasmehl	0,21	
	Quarzmehl	0,00	

Hydrauleformel nach Keil: $\frac{CaO + CaSO_4 + 0{,}5\ MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO + Fe_2O_3 + TiO_2}$;

wobei Werte ≤ 1,5 mäßig gute, Werte zwischen 1,5 und 1,9 gute und Werte ≥ 1,9 sehr gute Reaktivität bedeuten.

Reaktivität nach Keil:			
	Hüttensandmehl	1,50	
	Flugasche	1,16	(0,66)
	Ziegelmehl	0,87	(0,37)
	Rotschlamm	0,45	(0,14)
	Glasmehl	0,20	
	Quarzmehl	0,00	

Aus den Berechnungen nach der Formel laut DIN 1164 geht hervor, dass das Hüttensandmehl eine hohe, die Glasphase der Flugasche sowie des Ziegelmehls eine mittlere und das Glasmehl sowie das Quarzmehl aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung eine sehr geringe bis gar keine hydraulische Aktivität besitzen. Wird die Reaktivität nach der Formel laut Keil berechnet, so wird dem Hüttensandmehl eine gute, der Flugasche und dem Ziegelmehl eine mäßig gute Reaktivität zugeschrieben, während die Reaktivität für das Glas- und Quarzmehl dieser Berechnung nach gering sein sollte.
Zu berücksichtigen ist bei diesen theoretischen Berechnungen allerdings der unterschiedliche Anteil der Glasphase am Zementersatzstoff sowie der Umstand dass bei den Formeln das Vorhandensein von Alkalioxiden nicht mit eingeht.

3. Ergebnisse und Diskussion

Aus nachstehender Abbildung (Abb.1) der Wärmeentwicklung der Sekundärrohstoffe gegenüber der Natronlauge ist ersichtlich, dass die Flugasche gerade zu Beginn aufgrund ihrer reaktiven kristallinen Bestandteile eine große Wärmeentwicklung zeigt, wobei im weiteren Verlauf der Reaktion allerdings keine weitere Wärmeentwicklung mehr auftritt. Stoffe, die eine latent hydraulische Reaktivität besitzen, zeigen hingegen auch zu späteren Zeiten der Reaktion eine Wärmeentwicklung, die als Anstieg in der Darstellung der Gesamtwärmeentwicklung zu erkennen ist (Abb.2). Dies gilt in hohem Maße für das Hüttensandmehl und in deutlich geringerem Maße für das Glasmehl. Das Quarzmehl zeigt nur zu Beginn eine geringe Wärmeentwicklung, welche einer Benetzungswärme bzw. Neutralisationswärme zuzuschreiben ist.

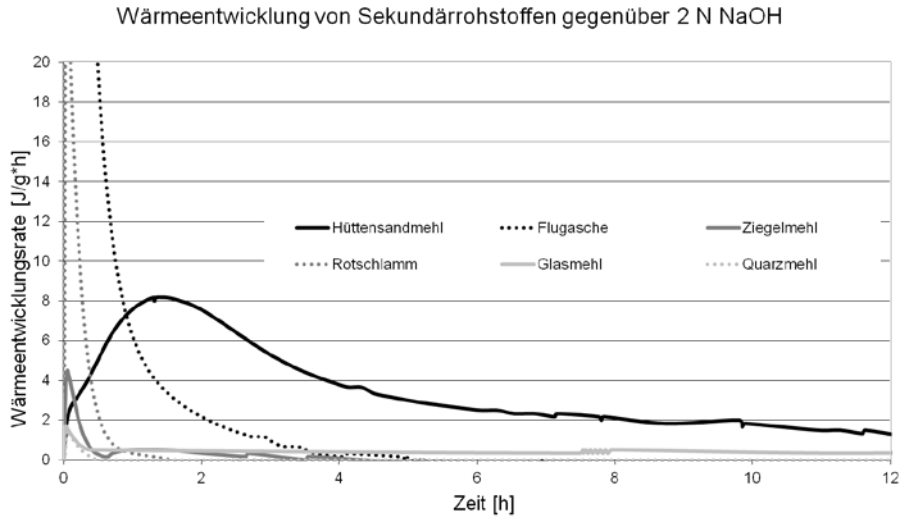


Abb.1: Wärmeentwicklungsrate der Sekundärrohstoffe gegenüber 2 N Natronlauge

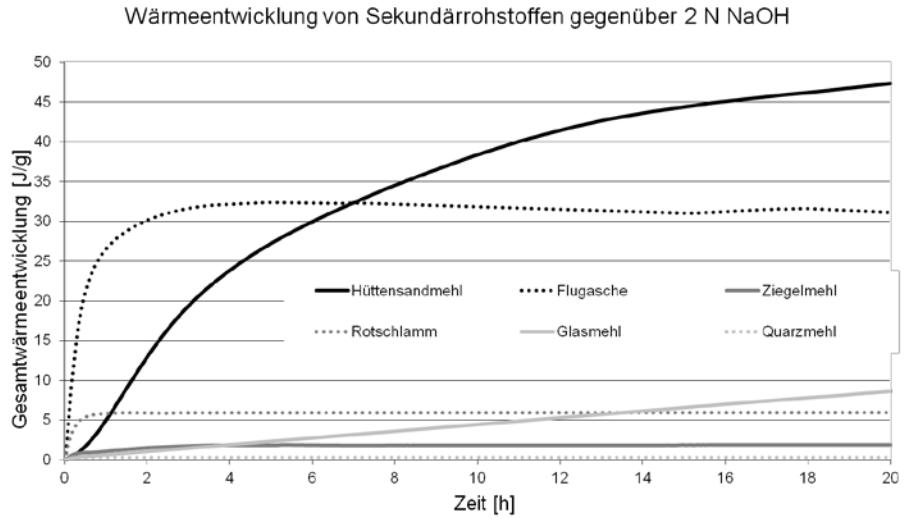


Abb.2: Gesamtwärmeentwicklung der Sekundärrohstoffe gegenüber 2 N Natronlauge

Abbildung 3 zeigt die gemessenen Festigkeitswerte der mit den Sekundärrohstoffen als Bindemittel, aktiviert durch eine Mischung aus Natronlauge und Kali-Wasserglas, hergestellten Proben und Abbildung 4 der mit 1:1 Mischungen aus Hüttensandmehl und zweitem Sekundärrohstoff hergestellten Proben. Je nach Reaktivität des vorliegenden Sekundärrohstoffes können Festigkeiten von normalfesten Betonen (DIN EN 206-1 / DIN 1045-2) der Klasse C8/10 bzw. C45/55 erzielt werden. Bei der Flugasche werden Festigkeiten im Bereich eines C25/30 erreicht (CEM 32,5). Mittels Einsatz von Hüttensandmehl als Bindemittel kann sogar die Festigkeitsklasse eines C45/55 (CEM 52,5) erhalten werden. Bemerkenswert ist dabei, dass die 7-Tage Festigkeit schon um 40 N / mm² liegt. Die 28-Tage Festigkeiten der mit Ziegelmehl, bzw. Glasmehl hergestellten Mörtelprismen liegen dann wieder im Bereich eines

C8/10, bzw. eines C12/15, während mit Rotschlamm als Bindemittel keine messbaren Festigkeiten erzielt werden konnten.
Durch die 1:1 Mischung der anderen Sekundärrohstoffe mit Hüttensandmehl werden die 28-Tage Festigkeiten der hergestellten Mörtelprismen für die Mischung mit Ziegelmehl, Rotschlamm und Glasmehl auf Werte zwischen 20 und 25 N / mm² angehoben. Bei der Mischung mit Flugasche zeichnet sich zudem ein synergetischer Effekt ab, wodurch eine Festigkeitssteigerung auf über 65 N / mm² bewirkt wird.
Die Probe, die mit Hüttensandmehl hergestellt wurde, zeigt bereits nach 7 Tagen höhere Biegezug- und Druckfestigkeiten als die Nullprobe. Gerade die Druckfestigkeit steigt mit zunehmenden Probenalter (28 Tage) aufgrund der stark ausgeprägten latent hydraulischen Eigenschaft des Hüttensandmehls deutlich steiler an als bei der Nullprobe. Im Vergleich der Festigkeitsentwicklung der Mörtelprismen, die unter Einsatz von Quarzmehl hergestellt wurden, zu denen, die mit Glas- und Ziegelmehl hergestellt wurden, fällt eine größere Festigkeitssteigerung der beiden letztgenannten zu 28 Tagen hin auf. Dies ist ein Hinweis für hydraulische Aktivität.

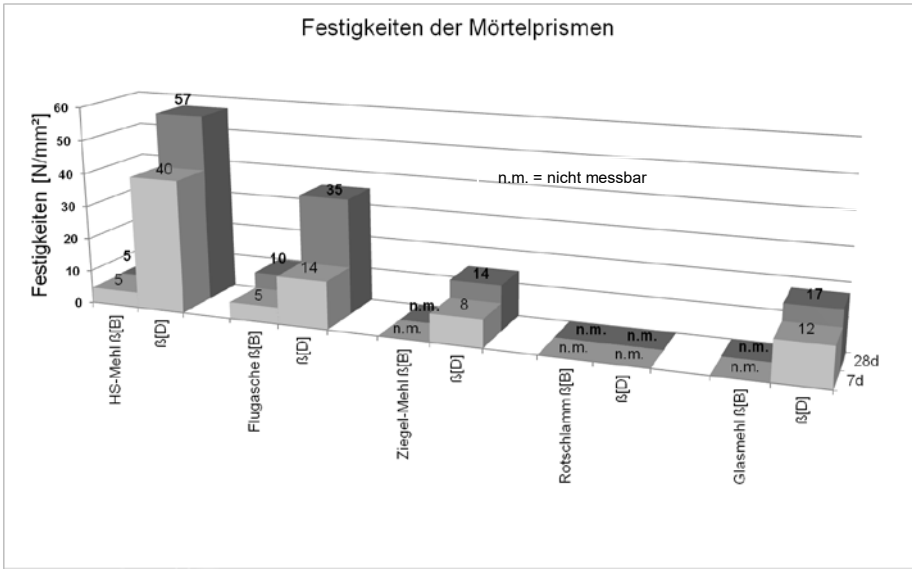


Abb.3: Festigkeiten von Mörtelprismen (einzelne Sekundärrohstoffe)

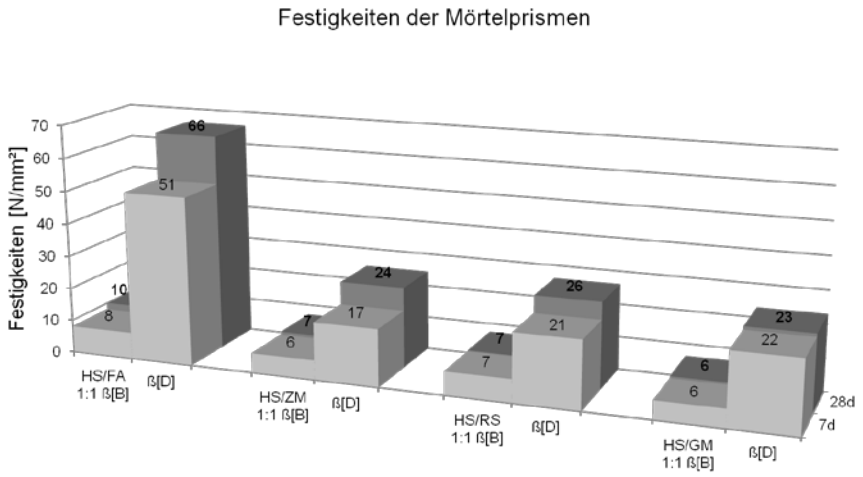


Abb.4: Festigkeiten von Mörtelprismen (1:1 Mischungen aus Hüttensand und Sekundärrohstoff)

4. Zusammenfassung

Bezogen auf die Festigkeiten der unter Einsatz der verschiedenen Sekundärrohstoffe als eigenständiges durch Natronlauge und Kali-Wasserglas aktiviertes Bindemittel hergestellten Mörtelprismen liefern die Ergebnisse der Modellreaktion der auf einheitlich unter 63 µm aufgemahlenen Sekundärrohstoffe mit 2 N Natronlauge zur Bestimmung deren Reaktivität im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Berechnungen der Reaktivität aufgrund deren chemischer Zusammensetzung mittels Hydrauleformeln die besseren Übereinstimmungen. Die Reihenfolge der berechneten Reaktivität stimmt nur beim Hüttensandmehl, dem Quarzmehl und unter Einbeziehung des Eisengehalts zusätzlich zum SiO_2-Anteil beim Rotschlamm mit der Reihenfolge der erzielten Festigkeiten der Mörtelprismen überein, variiert jedoch stark im Hinblick auf die Festigkeitsergebnisse der übrigen eingesetzten Sekundärrohstoffe sowie deren gemessenen Wärmeentwicklung bei der Reaktion mit Natronlauge. Allerdings ist hierbei nicht zu vernachlässigen, dass die Hydrauleformeln eigentlich nur zur Berechnung der Reaktivität von Hüttensanden eingesetzt werden. Die Reihenfolge der Gesamtwärmeentwicklung nach 20 Stunden Reaktionszeit der Sekundärrohstoffe mit der Natronlauge zeigt jedoch gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der nach 28 Tagen gemessenen Festigkeiten der Mörtelprismen (deutlich höhere Wärmeentwicklung bei Hüttensandmehl und der Flugasche bei deutlich höheren Festigkeiten). Einzige Ausreißer stellen die Ergebnisse bei Ziegelmehl und Rotschlamm dar. Wird die Steigung der Wärmeentwicklung zu späterem Zeitpunkt der Reaktion, welche auch ein Indiz für hydraulische Reaktivität bzw. deren Stärke ist, zum Vergleich mit den Festigkeiten in Korrelation gesetzt, so findet sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung in der Reihenfolge von Reaktivität und Festigkeit. Ausnahme ist hier allerdings die gemessene Wärmeentwicklung der Flugasche-Probe, wobei der Anstieg der Wärmeentwicklung im weiteren Verlauf der Reaktion durch die sehr hohe Wärmefreisetzung zu Beginn der Reaktion aufgrund der bei dieser Flugasche vermehrt vorhandenen hochreaktiven kristallinen Phasen überdeckt sein kann. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass mit Hilfe der Modellreaktion der Einfluss der Sekundärrohstoffe auf die Festigkeitsentwicklung von daraus hergestellten

Mörtelprismen genauer vorausgesagt werden kann als aus der berechneten Reaktivität aus den Hydrauleformeln.
Im Hinblick auf die unter Einsatz der verschiedenen Sekundärrohstoffe als eigenständige Bindemittel erzielten Druckfestigkeiten von Mörtelprismen bleibt festzuhalten, dass mittels Einsatz von Hüttensandmehl als Bindemittel sogar die Festigkeitsklasse eines C45/55 (CEM 52,5) nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2 erhalten werden kann, wobei die 7-Tage Festigkeit schon um 40 N / mm² liegt. Mittels der reaktiven Flugasche werden Festigkeiten, welche einem CEM 32,5 (C25/30) entsprechen, erreicht. Je nach Reaktivität der übrigen Sekundärrohstoffe können Festigkeiten von normalfesten Betonen der Klasse C8/10 bzw. C12/15 erzielt werden während bei Rotschlamm jedoch keine Festigkeiten messbar sind. Um höhere Festigkeiten durch den Einsatz zuletzt genannter Sekundärrohstoffe als zementfreies Bindemittel zu erreichen, können diese je nach angestrebter Festigkeitsklasse mit Hüttensandmehl gemischt werden.

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht deutlich hervor, dass sowohl die chemische Zusammensetzung als auch der Phasenbestand der Sekundärrohstoffe und die Festigkeitsentwicklung von Mörtelprismen, die unter Verwendung der Sekundärrohstoffe als eigenständiges Bindemittel hergestellt wurden, in engem Zusammenhang mit dem Verlauf der Gesamtwärmeentwicklung bei der Reaktion mit Natronlauge stehen.
Durch eine spezielle Kalibrierung könnten letztendlich Voraussagen für die Festigkeitsentwicklung auf Basis dieser einfachen Modellreaktion gemacht werden.

Literatur

[1] Dombrowski, K.; Weil, M.; Buchwald, A.: *Geopolymer binders Part 2: Development and optimization of geopolymer concrete mixtures for strong and durable external wall units,* ZKG International; 2008; Volume 61, Issue 3, S. 70-80

[2] Kovalchuck, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.: *Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II,* Fuel 86; 2007; S. 315-322

[3] Wallah, S. E.; Rangan, B. V.: *Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete,* 2005; Research Report GC 1; Faculty of Engineering; Curtin University of Technology; Perth; Australia

[4] M. Hohmann, A. Buchwald, Ch. Kaps: *Zur Reaktivität von Recycling-Materialien in alkali-aktivierten Bindersystemen*, Recycling 2001, 12.10.01, Weimar

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Chem. Burkhard Görtz goertz@chemie.uni-siegen.de
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

Begemann, C., Lohaus, L.

CO_2-basierte Performancekriterien als Bewertungsbasis für Betone mit verminderter CO_2-Last

1. Einleitung

Die CO_2-Last der Betonbauweise gewinnt durch die intensivierte Klimadiskussion an Bedeutung. Einen Großteil der CO_2-Last des Betons verursacht der Zementklinker, bei dessen Produktion ca. 7 % der anthropogenen Treibhausgasemissionen weltweit freigesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Bedeutung des Betons als günstiger Massenbaustoff sind neue Strategien notwendig, um die Ressourcen- und CO_2-Effizienz der Betonbauweise zu steigern. Der teilweise Austausch des Zementes im Beton durch reaktive und inerte Zusatzstoffe stellt unter Beachtung der regionalen Verfügbarkeit dieser Stoffe einen vielversprechenden, flexiblen und baupraktischen Lösungsansatz dar [1,6]. Auf diese Weise kann auch in den stark wachsenden Schwellen- und Entwicklungsländern, die eine rege Betonbautätigkeit entwickeln, eine Verminderung der CO_2-Last erzielt werden.
Für die technische Umsetzung ist die mögliche Austauschmenge des Zementes gegen weniger reaktive Zusatzstoffe durch die zu erbringende Leistungsanforderung aus der Bauaufgabe begrenzt [2]. Daher ist die notwendige Mindestzementmenge im Rahmen des Entwurfsprozesses für den Anwendungsfall zu bestimmen.
Der aktuelle Beitrag diskutiert hierfür das bisher verwendete deskriptive Nachweiskonzept und wendet einen alternativen Lösungsansatz auf Basis des Nachweises gleichwertiger Betonleistungsfähigkeit an.
In Zukunft stehen damit neue Betone mit verminderter CO_2-Last zur Verfügung. Um den ökologischen Nutzen der Betone herauszustellen, ist es erforderlich, das Einsparpotential der Betone mit verminderter CO_2-Last gegenüber konventionellen Betonen zu ermitteln. Daher sind geeignete Bewertungskonzepte erforderlich, die einen Vergleich der CO_2-Last von Betonen auf Basis der gleichwertigen Leistungsfähigkeit zulassen [3].
Der aktuelle Beitrag wendet bestehende Bewertungskriterien zur Beschreibung der CO_2-Effizienz zur Erzielung der Druckfestigkeit an und überträgt diese Ansätze auf ausgewählte Dauerhaftigkeitseigenschaften. Der Fokus des Beitrags liegt neben der Druckfestigkeit insbesondere auf den Dauerhaftigkeitseigenschaften (Carbonatisierung, Frost-/Tau-Wechsel, Chloridmigration). Die Ergebnisse resultieren aus einem gemeinsamen Verbundforschungsvorhaben mit den Baustoffinstituten der Technischen Universität Braunschweig, der Technischen Universität Clausthal und der Leibniz Universität Hannover zur Entwicklung eines Bewertungskonzeptes für Betone mit verminderter CO_2-Last [3].

2. Versuchsdurchführung

2.1. Versuchskonzept

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Betonen unter Berücksichtigung ihrer CO_2-Last wurden im Rahmen des Forschungsprojektes zunächst 5 Leistungsklassen (Performanceklassen PC I – PC V) üblicher Anwendungsgebiete vom niedrigen Anforderungsprofil (Innenbauteil) bis hin zu einem Industrie-/Fertigteilbauteil mit hohen Anforderungen definiert, vgl. [4] In Anlehnung an die EN 206 wurde jeder

Leistungsklasse ein Referenzbeton mit üblicher Zusammensetzung für den Hannoverschen Raum zugeordnet. Die Eckdaten der Referenzbetone können [4] entnommen werden. In einem zweiten Projektschritt wurden Betone mit verminderter CO_2-Last (so genannte *RedCarb* Betone) unter Verwendung eines neuen Entwurfskonzeptes entworfen [1]. Der Zementgehalt dieser Betone wurde schrittweise durch verschiedene Zusatzstoffe ausgetauscht, um die Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Zementsubstitution und des verwendeten Zusatzstoffes darzustellen. Die üblicherweise verwendeten Zusatzstoffe Flugasche (FA) und Hüttensandmehl (HS) stehen weltweit nur in begrenzter Menge und Qualität zur Verfügung. Insbesondere in Schwellen- und Entwicklungsländern sind diese Stoffe nur unzureichend verfügbar. Daher wurden weitere alternative Stoffe mit in das Versuchsprogramm aufgenommen, die in diesen Regionen eher Verwendung finden können. Als solche Alternativen stehen vor allem Gesteinsmehle und natürliche Puzzolane zur Verfügung. In den Versuchen wurde daherauch Kalksteinmehl (KSM), Trassmehl (TR) und Phonolithmehl (PH) verwendet.
Die Betone wurden einem umfangreichen Untersuchungsprogramm zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit, der mechanischer Eigenschaften und der Dauerhaftigkeit unterzogen. Durch den Vergleich der Leistungsfähigkeit von *RedCarb* Betonen und Referenzbetonen soll eine Beurteilung der gleichwertigen Leistungsfähigkeit und eine Zuordnung in die Leistungsklassen erfolgen.

2.2. Betonentwurf

Tab. 1: Auszug aus den untersuchten Betonzusammensetzungen

		Ref	FA				KSM		TR	
Z/ZS	Vol-%	22,5/78,5	60/40	40/60	20/80	20/80	40/60	20/80	40/60	20/80
Zementart	-	CEM	CEM I 52,5 R							
Zementmenge	kg/m³	290	283	204	113	112	170	110	175	94
Zusatzstoffart	-	Steinkohlenflugasche					Kalksteinmehl		Trassmehl	
Zusatzstoff	kg/m³	60	131	212	313	312	221	380	218	312
Zuschlag	kg/m³	1766	1766	1778	1714	1725	1781	1733	1763	1718
Wasser	kg/m³	175	142	125	127	133	150	124	157	160
FM	kg/m³	2,8	6,8	6,3	6,4	3,3	7,5	5,4	7,7	8,0
w/b	-	0,5	0,34	0,31	0,30	0,33	0,38	0,27	0,40	0,39
FM/w	%	1,6	5	5	**5**	**2,5**	5	5	5	5
Konsistenz	cm	46	50	53	46	58	52	64	55	59
Dichte	kg/dm³	2,32	2,38	2,38	2,36	2,33	2,30	2,44	2,37	2,34
CO_2-Last	kg/m³	163	278	201	114	113	184	123	203	136

Für die Entwicklung der *RedCarb* Betone wurden Bindemittelkombinationen aus einem hochfesten Zement CEM I 52,5 R und jeweils einem der fünf zuvor genannten Zusatzstoffe gebildet. Der Zementgehalt wurde von 80 Vol.-% in 20 Vol.-% Schritten auf 20 Vol.-% reduziert und dabei durch den jeweiligen Zusatzstoff ersetzt. Auf Grund des reduzierten Zementgehalts ist es erforderlich, den Wassergehalt in Bezug auf den resultierenden w/z-Wert zu limitieren. Das noch zur Verfügung stehende Wasser muss maximal effizient genutzt werden, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu erzielen. Hierzu wird eine neue Methode zur Optimierung der Wassereffizienz von Mörtelzusammensetzungen verwendet [5]. Ziel ist es dabei, den Bindemittelgehalt so auf den Sandgehalt abzustimmen, dass bei konstantem Flüssigkeitsgehalt ein maximales Ausbreitfließmaß (Hägermann-Konus) erzielt wird. Durch die Verwendung einer hohen Fließmittelkonzentration von ca. 20 Vol.-% bezogen auf das Wasser wird ein unter praktischen Bedingungen erzielbarer voll-dispergierter Zustand und somit

eine ähnliche Fließmittelwirkung bei allen betrachteten Zusatzstoff-Zement-Systemen sichergestellt. Nach Festlegung der Feststoffzusammensetzung der Mörtelphase wurden mit zwei Fließmittel/Wasser-Gemischen (FM/w) von 2,5 M-% und 5 M-% eine fließfähige Mörtelkonsistenz von ca. 27 cm eingestellt. Danach erfolgten Festigkeitsuntersuchungen am Mörtel, um die Leistungsfähigkeit der resultierenden Betone abzuschätzen. Für den Entwurf der Betonzusammensetzungen wurde eine praxisübliche Grobkornsieblinie gewählt und zur Einstellung einer Konsistenz F3 der Flüssigkeitsanspruch des Grobkorns zusätzlich berücksichtigt. Tabelle 1 zeigt einen Ausschnitt der im Projekt untersuchten Betone. Weitere Zusammensetzungen und eine detailliertere Beschreibung des Entwurfskonzeptes können [1,4] entnommen werden.

2.4. Untersuchungen zur Leistungsbemessung

Die entwickelten Betone wurden einem umfangreichen Prüfprogramm zur Untersuchung der Verarbeitbarkeit, der mechanischen Eigenschaften und der Dauerhaftigkeit unterzogen. Durch den Mischungsentwurf wurden bereits eine Konsistenz F3 und eine Frühfestigkeit zum Ausschalen von 10 N/mm² nach 2 Tagen eingestellt. Die Übersicht der hier vorgestellten Dauerhaftigkeitsuntersuchungen, Lagerungs- und Prüfrandbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Grundsätzlich muss hinzugefügt werden, dass für eine Vielzahl von Untersuchungen sowohl national als auch international keine Einigkeit über die Vorgehensweise insbesondere für die Untersuchung und Bewertung der Dauerhaftigkeit besteht. Die im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Methoden wurden aus gängigen Verfahren ausgewählt.

Tab. 2: Prüfverfahren im Untersuchungsprogramm

Ausgangsstoff:	Lagerung	Prüfbeginn n. Herstellung	Prüf-bedingungen
Festigkeit	7 Tage Wasser, danach Klima 20°C, 65 %	2, 28, 56 Tage	-
Carbonatisierung		28 Tage	2 %-CO_2, 20°C, 65 % F, 28 Tage
Frostangriff		56 Tage	CIF, 56 FTW
Chloridmigration	Wasserlagerung	56 Tage	RCM-Test

3. Bedarf für neue Ansätze zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit von Beton

3.1. Vergleich der Leistungsfähigkeit von *RedCarb* Betonen

Anstelle einer detailierten Darstellung der Ergebnisse wird zunächst ein Vergleich der Dauerhaftigkeitseigenschaften der *RedCarb* Betone mit Referenzbetonen nach dem deskriptiven Nachweiskonzept vorgenommen. Während bei einfachen Bauaufgaben (z. B. Innenbauteilen) nur geringe Anforderungen an den Beton (hier vornehmlich Festigkeit und die Verarbeitung) gestellt werden, sind für höherwertige Bauteile (z. B. Ingenieurbauteile) gesteigerte Anforderungen (insbesondere in der Dauerhaftigkeit) zu erfüllen. Der mögliche Austauschgrad des Zementes gegen weniger reaktive Zusatzstoffe ist somit durch die für die jeweilige Bauaufgabe mindestens zu erfüllende Leistungsfähigkeit limitiert. [1,6]. Das herkömmlicherweise in Deutschland verwendete deskriptive Verfahren zum Nachweis der Dauerhaftigkeit legt hierfür einen Mindestzementgehalt, einen max. w/z_{eq}-Wert und eine Festigkeitsklasse fest. Obwohl die *RedCarb* Betone einen geringeren Zementgehalt und einen höheren w/z_{eq}-Wert aufweisen, kann eine vergleichbare Leistungsfähigkeit zu herkömmlichen Betonen erzielt werden [3]. Ein weiterer Vergleich der Festigkeiten und der Dauerhaftigkeitseigen-

schaften (Carbonatisierung, Frostwiderstand, Chloridmigration) zeigt, dass für die untersuchten Betone des Projektes keine ausreichende Korrelation zwischen Festigkeit und Dauerhaftigkeit erzielt werden kann, vgl. Abb. 1.

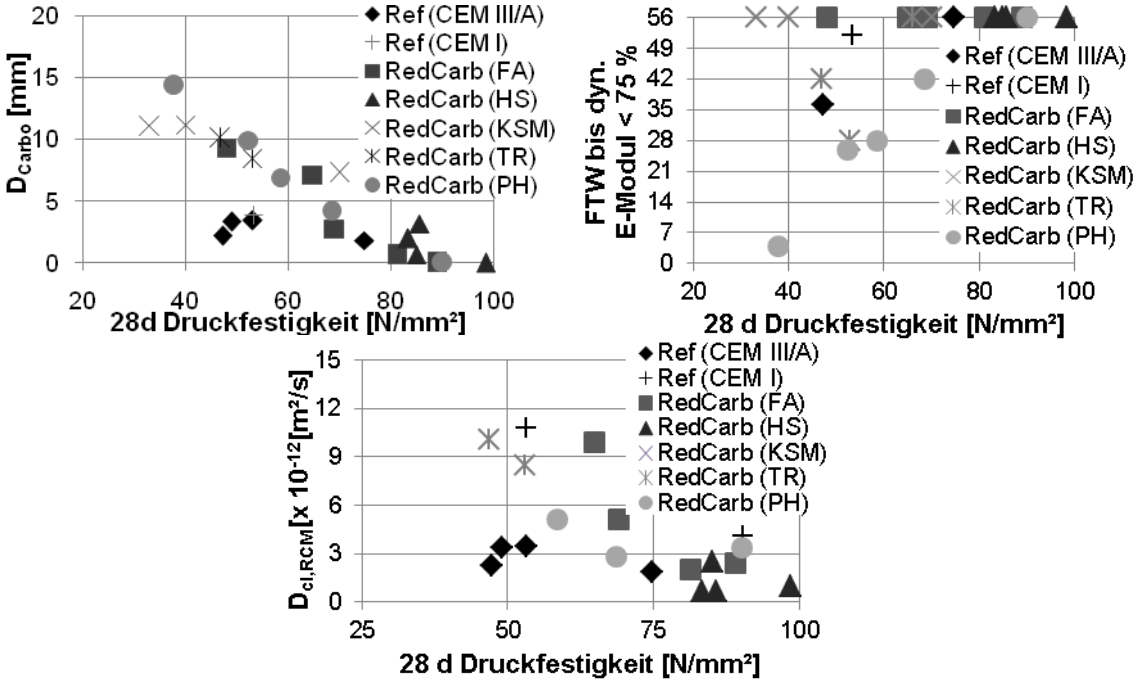


Abb. 1: Carbonatisierung, Chloridmigration und Frostangriff in Abhängigkeit der Druckfestigkeit

Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass das bisherige deskriptive Nachweiskonzept nicht für die Beschreibung der Leistungsfähigkeit von *RedCarb* Betonen genutzt werden kann, da es die technischen Möglichkeiten dieser Betone unterschätzt. Um die Leistungsfähigkeit von *RedCarb* Betonen besser zu beschreiben, sind neue Ansätze erforderlich. Weitere Analysen des Projektes zeigen, dass die etablierten Materialmodelle nicht mehr ausreichen, um die Leistungsfähigkeit sehr unterschiedlicher Zusatzstoff-Zement-Systemen zu beschreiben. Daher sind Grundlagenuntersuchungen für ein verbessertes Materialverständnis solcher Systeme notwendig [2].
Ein weiterer praxisnaher Ansatz stellt das in der EN 206 vorgestellte Konzept der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit dar. Das Verfahren ermöglicht den Nachweis eines normativ nicht zulässigen Betons durch den Vergleich der Leistungsfähigkeit mit einem normkonformen Referenzbeton. Jedoch ist dieses Verfahren bisher nicht in Deutschland eingeführt und kann somit nur im Rahmen einer Zustimmung im Einzelfall Anwendung finden. Zudem sind weitergehende Annahmen für das Verfahren zu treffen. So sind die Referenzbetone für unterschiedliche Anwendungsgebiete bislang nicht genauer definiert. Weiterhin müssten Prüfverfahren festgelegt werden, die eine Beurteilung der Leistungsfähigkeit insbesondere für die Dauerhaftigkeit ermöglichen. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden praxisübliche Referenzbetone den *RedCarb* Betonen gegenübergestellt. Weiterhin wurden die in Abschnitt 2 beschriebenen Verfahren genutzt, um die Leistungsfähigkeit der Betone zu bestimmen.

3.2. Beschreibung der Leistungsfähigkeit an Hand neuer Leistungskurven auf Basis des Konzeptes gleichwertiger Betonleistungsfähigkeit

Die Leistungsfähigkeit der *RedCarb* Betone wurden im vorliegenden Projekt durch den schrittweisen Austausch des Zements durch unterschiedliche Zusatzstoffe in umfangreichen Untersuchungen ermittelt. Die ermittelten Leistungseigenschaften können über dem jeweiligen Zementsubstitionsgrad und in Abhängigkeit des verwendeten Zusatzstoffes dargestellt werden. In Abb. 2 ist die Druckfestigkeit nach 2 Tagen für verschiedene *RedCarb* Betone aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Leistungsfähigkeit von der Wahl des Zusatzstoffes abhängt. Die zusätzlich durchgeführte Variation der Flüssigkeitsmenge durch unterschiedliche FM-Konzentrationen zeigt ebenfalls einen zusätzlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Betone.

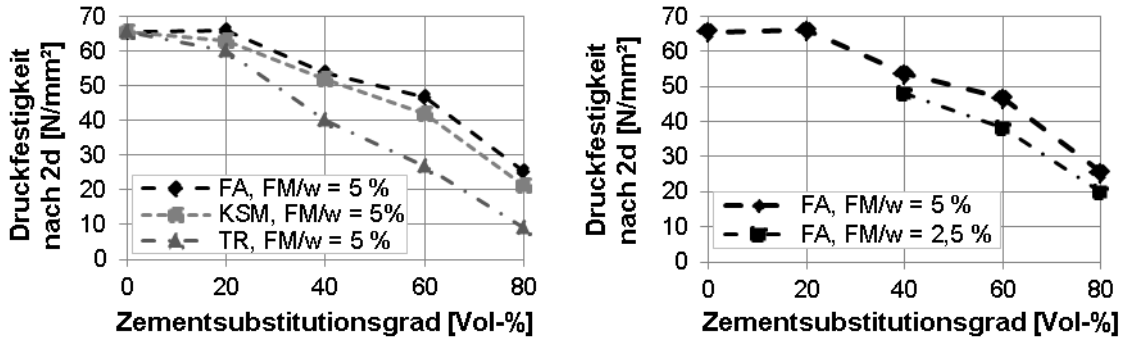


Abb. 2: Frühfestigkeit in Abhängigkeit des Zementsubstitutionsgrades

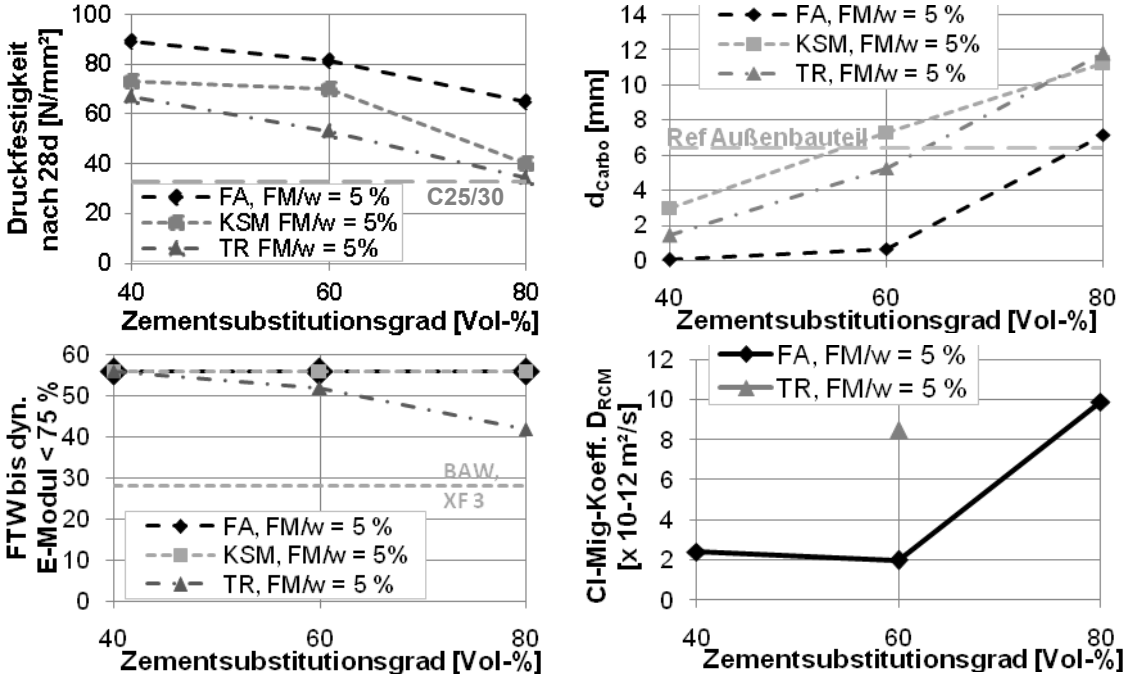


Abb. 3: 28-Tage Druckfestigkeit, Carbonatisierungstiefe, Chloridmigrationskoeffizient und Anzahl der FTW bis zur Erreichung des dyn. E-Moduls < 75% für ausgewählte *RedCarb* Betone

Für den weiteren Projektverlauf wurden vor allem Untersuchungen mit hohen Zementsubstitutionsgraden (40, 60, 80 Vol. %) durchgeführt. Wie in Abbildung 3 zu sehen, nimmt die Druckfestigkeit und der Carbonatisierungs-, Chlorid- und Frostwiderstand mit zunehmendem Zementgehalt zu, bzw. die ermittelte Chlorideindringtiefe nimmt ab. Auch hier hängt der Widerstand stark vom jeweils verwendeten Zusatzstoff ab. In die Grafiken sind ebenfalls die Anforderungen üblicher Hochbau-

anwendungen an Außenbauteile (Festigkeitsklasse C25/30, XC4 gemessen an der Eindringtiefe des Referenzbetons und dem Frostwiderstand nach BAW-Merkblatt) eingetragen. Die Betone erreichen auch bei hohen Substitutionsgraden gute Ergebnisse. Lediglich der Carbonatisierungs- und Chloridwiderstand nimmt für *RedCarb* Betone aus Trass- und Kalksteinmehl stark ab.
Insbesondere für Beton mit unbekannten Zusatzstoffen, deren Materialverhalten nicht vollständig untersucht wurde, kann die oben gewählte Darstellungsform einen guten Überblick über die Leistungsfähigkeit liefern. Die im Rahmen einer Erstprüfung ermittelten Werte können so genutzt werden, um für den jeweiligen Anwendungsfall den erforderlichen Mindestzementgehalt abzuschätzen. Hierbei kann einerseits die Leistungsfähigkeit eines Referenzbetons den erforderlichen Widerstand definieren, andererseits können normative Grenzwerte, wie charakteristische Druckfestigkeiten, als vergleichbare Anforderungswerte genutzt werden.

3.1 Ansätze zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von *RedCarb* Betonen

Um den Nutzen der neuen *RedCarb* Betone zur Verminderung der CO_2-Last gegenüber herkömmlichen Betonen zu beschreiben, ist es erforderlich, die CO_2-Last auf der Basis gleicher Leistungsfähigkeit zu vergleichen. Hierfür existieren bereits erste Ansätze in der Literatur.

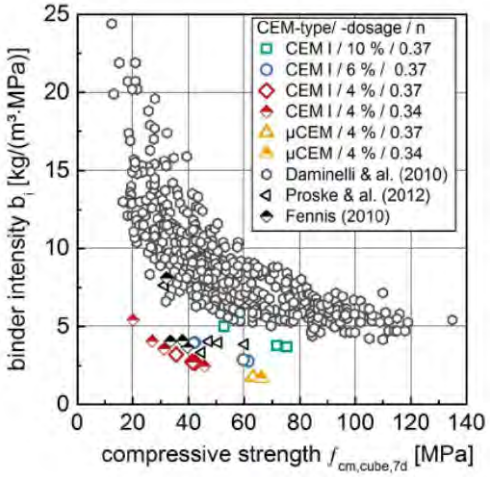


Abb. 4: Vergleich der Bindemittelintensität von Betonen mit verminderter CO_2-Last mit herkömmlichen Betonen (recherchiert von Damineli) , aus [6]

Damineli stellt in seinen Untersuchungen die Betondruckfestigkeit und die CO_2-Last von Betonen aus brasilianischen und internationalen Veröffentlichungen gegenüber, vgl. [7]. Aus dem Quotienten der CO_2-Last (c) und der Druckfestigkeit (f) kann die CO_2-Intensität der Zusammensetzungen ci_{cs} ermittelt werden [7].

$$ci_{cs} = c/f \ [kg\text{-}CO_2/(m^3*(N/mm^2))] \quad (1)$$

Damit wird die notwendige CO_2-Menge bestimmt, die je Kubikmeter Beton zur Erreichung von einem 1 N/mm² erforderlich ist. Durch den erneuten Bezug der CO_2-Intensität auf die Festigkeit wird in den unteren Festigkeitsklassen eine hohe CO_2-Intensität sichtbar. Ähnliches beobachtet Damineli auch für den Quotienten aus der Bindemittelmenge (b) und der Druckfestigkeit (f) [7].

$$bi_{cs} = b / f \qquad [kg*m^{-3}*N*mm^{-2}] \quad (2)$$

Die Bindemittel-Intensität (bi) greifen Haist und Müller in ihren Untersuchungen auf und stellen den Ergebnissen von Damineli die Bindemittel-Intensitäten CO_2-armer Betone aus eigenen und fremden Untersuchungen gegenüber [6].
Der Vergleich zeigt, dass die CO_2-armen Betone das Bindemittel insbesondere in den unteren Festigkeitsbereichen besser ausnutzen, vgl. Abb. 4.

3.2. Übertragung der CO_2-Intensität auf *RedCarb* Betone

Die Ansätze von Damineli zur Beschreibung der CO_2-Intensität werden nachfolgend für den Vergleich der CO_2-Last der *RedCarb* Betone angewendet. Die CO_2-Last der Betone wurde mit Hilfe der Software GaBi berechnet. Eine genauere Beschreibung des Vorgehens und der ermittelten Daten kann [8] entnommen werden. Abbildung 5 (oben) zeigt in Anlehnung an Damineli den Vergleich der CO_2-Last und der 28 Tage-Druckfestigkeit. Zusätzlich ist die CO_2-Intensität über der Druckfestigkeit aufgetragen. Vergleicht man die CO_2-Intensität mit den Werten von Damineli aus [7] wird deutlich, dass die hier ermittelten Werte der *RedCarb* Betone sogar noch unter den dort ermittelten Werten liegen. Insbesondere für niedrige Festigkeiten kann eine drastische Verringerung der CO_2-Intensität erzielt werden. Es wird auch deutlich, dass die verwendeten Referenzbetone bereits eine geringe CO_2-Intensität aufweisen. Dies ist auf den verwendeten CEM III/A Zement zurückzuführen. Dieser stellt in Deutschland den aktuellen Stand der Technik mit einem deutlich reduzierten Klinkeranteil dar.

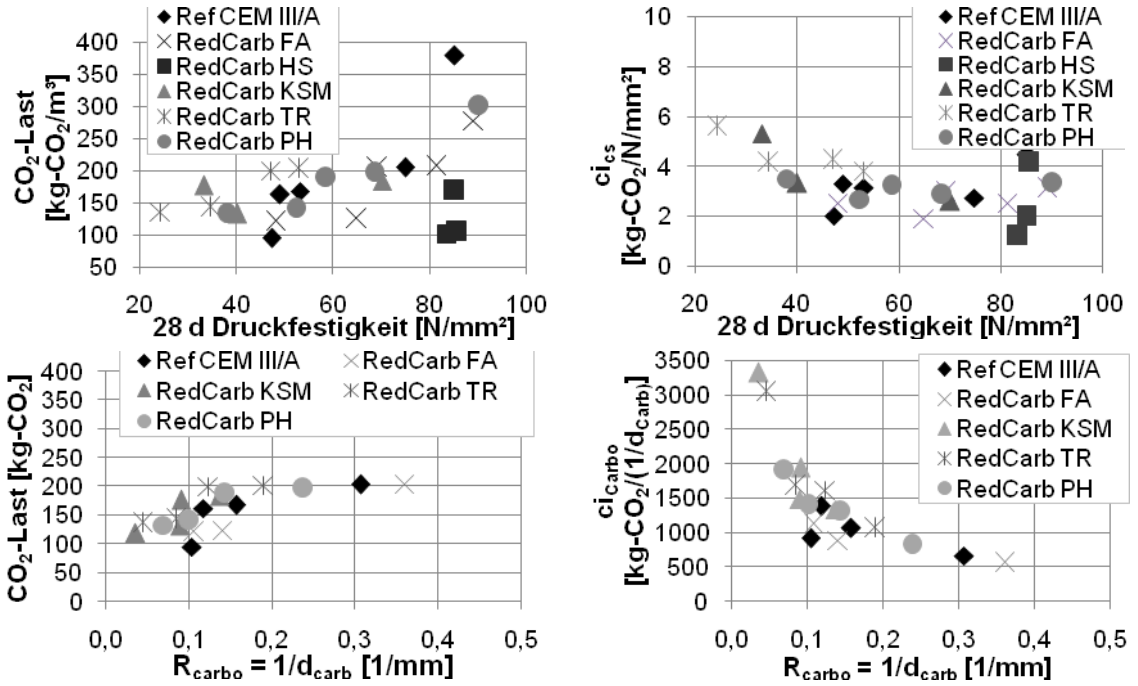


Abb. 5: CO_2-Last und CO_2-Ausnutzung für die 28 Tage Druckfestigkeit und den Carbonatisierungswiderstand

Abb. 5 (unten) zeigt die Übertragung des Ansatzes auf den Carbonatisierungswiderstand. Wie zu erwarten, zeigt der Vergleich der CO_2-Intensitäten für den Carbonatisierungswiderstand deutliche Unterschiede zur Druckfestigkeit auf. Bestimmte Zusatzstoff-Zement-Systeme, wie mit Phonolithmehl, weisen zwar eine hohe Festigkeit bei niedriger CO_2-Intensität auf, können aber nur einen geringen Carbonatisierungswiderstand erzielen. Durch Erweiterung dieser Darstellung auf

weitere Dauerhaftigkeitseigenschaften könnte so ein Leistungsprofil für verschiede Zusatzstoffe entwickelt werden. Unter der Annahme, dass in Zukunft die Verfügbarkeit von FA und HS eingeschränkt sein wird und dafür unterschiedliche Zusatzstoff-Zement-Systeme mit individuellen Leistungsprofilen zur Verfügung stehen, lässt sich so für den jeweiligen Anwendungsfall ein Zusatzstoff auswählen, der die geforderten Leistungskriterien erfüllt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Um in Zukunft eine Steigerung der CO_2-Effizienz in der Betonbauweise zu erzielen, ist es erforderlich, neue Betone zuzulassen, die nicht den gängigen deskriptiven Regeln entsprechen. Hierfür wurden geeignete Leistungskurven vorgestellt, die eine Beschreibung der Leistungsfähigkeit von *RedCarb* Betonen in Abhängigkeit des Zementsubstitutionsgrades zulassen. Der Ansatz baut hierzu auf dem Konzept der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit nach EN 206 auf und ermöglicht es, den notwendigen Zementgehalt für den jeweiligen Anwendungsfall unter Berücksichtigung des eingesetzten Zusatzstoff-Zement-Systems abzuschätzen.
Um das Potential neuer Betone zur Verminderung der CO_2-Last zu beurteilen, wurden bestehende Bewertungskriterien verwendet und auf die Dauerhaftigkeitseigenschaften übertragen. Dadurch kann die erforderliche CO_2-Intensität eines Betons zur Erzielung einer definierten Leistungsfähigkeit beschrieben werden. Durch die gemeinsame Darstellung der CO_2-Intensität unterschiedlicher Leistungsparameter kann ein Leistungsprofil für ein Zusatzstoff-Zement-System definiert werden. So kann auf Basis der individuellen Anforderungen für einen Anwendungsfall aus verschiedenen zur Verfügung stehenden Zusatzstoffen eine Auswahl getroffen werden.

Literatur/ References

[1] Lohaus, L.; Begemann, C.; et. al.: A new performance-based design concept for developing CO_2-reduced "*Redcarb*"-concrete, In Eco-Crete, Reykjavik, 2014

[2] Krauss, H.-W., Wachsmann, A., Hermerschmidt, W., et al.: A new performance-based mix design concept for CO_2-reduced concrete by the use of local raw materials. In: 14th Int. Conf. on the Chemistry of Cement (ICCC). Peking, 2015.

[3] Budelmann, H., Lohaus, L., Wolter, A., et al.: Development and evaluation concept for CO_2-reduced concretes. In: BWI Betonwerk International. H. 3, S. 12-22, 2015.

[4] Wachsmann, A., Krauss, H.-W., Budelmann, H.: Technische und ökologische Leistungsfähigkeit von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten. In: 19. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2015.

[5] Gläser, T.: Eine neue Methode zur Optimierung der Teilchenbeweglichkeit für den Entwurf bauaufgabenspezifischer Hochleistungsbetone. Dissertation, LU Hannover, 2015 (in Vorbereitung).

[6] Haist. M. et. al.: Design and Properties of Sustainable Concrete. In: fib-Symposium, Kopenhagen, 2015

[7] Damineli, B. L., et. al.: Measuring the eco-efficiency of cement use. In: Cement & Concrete Composites, 32, S. 555-562, 2010

[8] Heidmann-Ruhz, M., Wolter, A.: Betonbauweise mit reduzierter CO_2-Last – Wie hoch ist das Einsparpotential neuer Betone? In: 19. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2015.

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing. Christoph Begemann c.begemann@baustoff.uni.hannover.de
Leibniz Universität Hannover, Appelstraße 9a, 30167 Hannover

Stemmermann, P., Hunsinger, H., Warzycha, K., Beuchle, G.; Schweike, U.; Garbev, K.

Optimized thermal processing of belite as feedstock for hydraulic calcium hydrosilicates

1. Introduction

A new type of cement, based on hydraulic calcium hydrosilicates (h-CHS, “Celitement”) has been proposed as sustainable alternative to OPC with a reduction in energy consumption and CO_2 emissions of up to 50% (Stemmermann et al. 2010, 2011). It is processed in two steps (figure 1): the first step comprises the hydrothermal reaction of raw materials to form calcium silicate hydrates e.g. α-$Ca_2[SiO_4H](OH)_2$ or short α-C_2SH for approximately 6h in an autoclave. In a second step the calcium silicate hydrate is transformed to h-CHS under the influence of mechanical stress in a mill with or without the addition of other siliceous materials. Thus raw materials can be fed into both process steps independently. Materials which contain major proportions of sheet silicates e.g. clays are not suitable for the process due to the structural stability of sheet silicates under hydrothermal conditions and their difficult grinding properties. Using different raw materials in the activation step results in h-CHS with high (h-CHS $_{hl}$) or low lime content (h-CHS $_{ll}$). A pilot autoclave system with a daily throughput of 100 kg has been put into operation 2011. A corresponding activation system was completed in 2013. The first industrial plant with an annual production capacity of 50.000 t is scheduled to be commissioned in 2018.

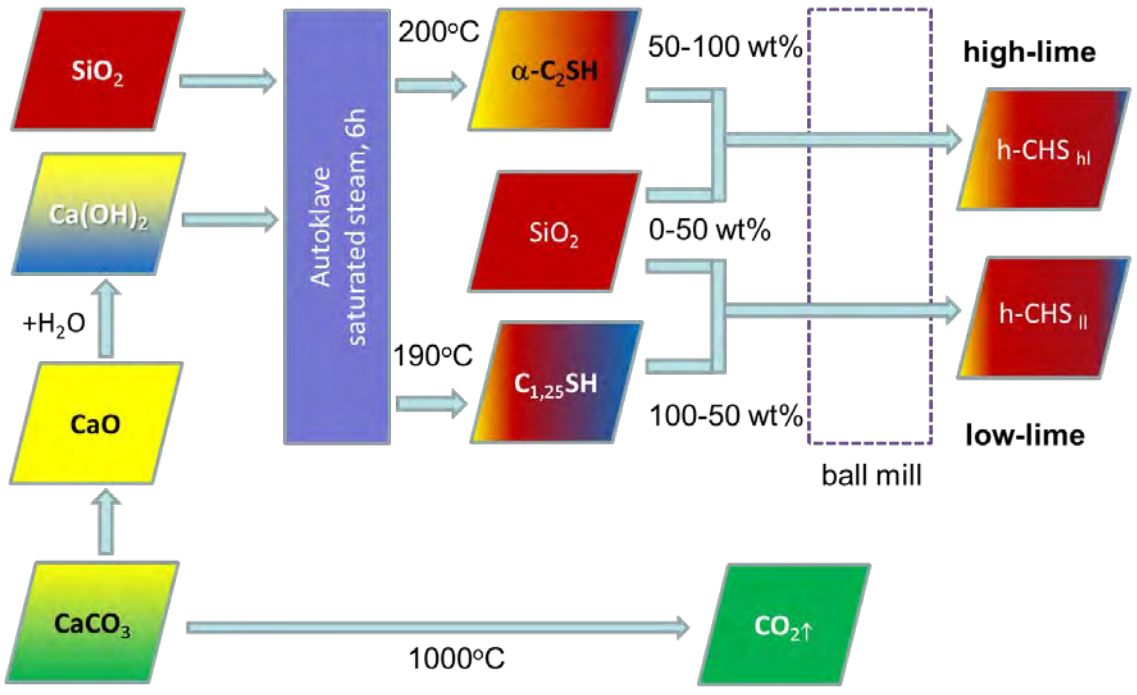


Figure 1: Material flows during preparation of Celitement-binders from $Ca(OH)_2$ and SiO_2 as feedstock of the autoclave.

Although the amount of limestone that is calcinated during the proposed production process is reduced by at least two-thirds as compared to the manufacture of Portland cement, the energy balance of Celitement is still dominated by the thermal energy needed for calcination. In the pilot and probably also in the first commercial production plant, hydrated lime, $Ca(OH)_2$ and silica sand are used as raw materials in the autoclave. This feedstock is traditionally used for the production of aerated concrete and sand lime bricks. Thus the handling of these materials in the production of construction materials is an established technology and widely uncomplicated.

Hydrated or slaked lime and silica sand present some disadvantages when used in hydrothermal production processes. The reaction of $Ca(OH)_2$ with water is very fast, whilst silica sand or other siliceous raw materials react more slowly. Thus an energy intensive milling of silica sand to powder (D50~30μm) is required to increase the reactivity. Production of slaked lime on the other hand is an energy intensive process too and demands limestone of high quality. In order to extend the range of possible feedstock materials for the hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates and to reduce the feedstock´s embodied energy, the thermal processing of natural and secondary raw materials to calcium silicates, e.g. Ca_2SiO_4 (C_2S) is of potential interest. Given an industrially viable process for the preparation of these calcium silicates, some of the grinding energy and the energy loss accompanied with slaking of lime could be omitted. Suitable calcium silicates have to meet two major conditions: (i) their CaO/SiO_2 ratio must resemble the targeted product of the subsequent hydrothermal step and (ii) their reaction under hydrothermal conditions must be fast and homogeneous. In this paper the formation of suitable calcium silicates from various natural and secondary raw materials is investigated and optimized. Homogeneous mixtures of finely dispersed natural limestone ($CaCO_3$), and silica sand (SiO_2) or other siliceous raw materials and mineralizing agents were heated in a gas-tight furnace and converted to belite and CO_2. Belite in this paper includes all hydraulic polymorphs of C_2S. The advantages of this approach would be an efficient use of the enthalpy of crystallization of the calcium silicate (eq. 1, 2), an excellent homogenization of the raw materials and a uniform reactivity.

(1) $2\ CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 + 2\ CO_2$ $\quad \Delta H_1 = 115 kJ/mol\ Ca$
(2) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $\quad \Delta H_2 = 178 kJ/mol\ Ca$

In addition, siliceous raw materials which contain e.g. clay minerals could be used. Calcination in a gas-tight reactor allows for the removal of CO_2 released from limestone in a concentrated form and thus opens up the options of CCS (Carbon Capture and Storage) or CCU (Carbon Capture and Use).

2. Experimental program

2.1. Experiments in the laboratory and modeling

Extensive experimental studies on the formation of belite (C_2S) by calcination and sintering of limestone and silica(-tes) showed that the conversion can be significantly improved by adding selected alkali and alkaline earth chlorides, fluorides and carbonates as mineralizer. The respective literature about “effect of mineralizers in cement production” is reviewed by [1]. Our investigations confirmed that particularly $MgCl_2$, KF, K_2CO_3 and Na_2CO_3 and mixtures of these compounds are effective mineralizers for C_2S production. Limestone and mineralizers form eutectic melts at high temperatures. C_2S grows in the contact zone of the calcium-rich melt and silica(-te)

surfaces. The investigations showed that the gas atmosphere has a significant influence on the reaction kinetics and the C_2S-production yield. With increasing CO_2 partial pressure calcium carbonate decomposition is shifted towards higher temperatures. Consequently the melt is stabilized at a higher temperature range and thereby promotes the kinetics and efficiency of the silicate formation. The theoretical energy consumption is up to 35% lower compared to the calcination of pure limestone.
Using finely dispersed natural limestone from Bernburg, Sachsen-Anhalt, Germany (D_{50}≈4μm, chemical composition table 2) and quartz sand powder (D_{50}≈ 15 microns, Friedrich GmbH, Eggenstein, Germany, chemical composition table 1) and the aforementioned mineralizers, extensive optimization experiments were carried out. The reaction products were chemically analysed by ICP-OES, the phase content was identified using XRD and Raman spectroscopy and quantified with the Rietveld method. The main experimental parameters varied were temperature, residence time, partial pressure of CO_2, Ca/Si ratio of the feedstock and the amount of mineralizers. At a molar ratio of Ca / Si = 2 almost complete conversion can be achieved for all test mixtures in the temperature range 900-1000 °C with a residence time in the range of minutes, a CO_2 partial pressure of about 0,1 MPa and a share of mineralizers of 1-5 wt.%. The process yields up to 80 wt% C_2S and varying amounts of amorphous calcium silicates as main phases (XRD). In addition, minor quantities of calcium silicates, e.g. spurrite and wollastonite may be present. With KF as mineralizer the highest yields of C_2S were achieved even at low additions. However, a significant loss of fluorine was detected by chemical analysis of the produced C_2S. Measurements performed in the exhaust gas of the furnace by FTIR spectroscopy showed no evidence for emission of gaseous fluorine compounds (SiF4). The suspected discharge of fluoride-containing fine particles together with the released CO_2 could be controlled by exhaust gas filtration and recycling the separated dust back in the process. From an environmental and economic point of view, the addition of alkali carbonates such as Na_2CO_3 as a mineralizer is most promising. Using Na_2CO_3, results in the formation of combeite ($Na_2Ca_2Si_3O_9$), a phase with significant alkali content.
Figure 2 shows an example of the influence of the CO_2 partial pressure on the C_2S quality with the addition of 5 wt. % Na_2CO_3 as mineralizer. Rietveld analysis determined the amorphous fraction to about 26%. The yield of α- and β-C_2S in the crystalline phase is > 90% at p_{CO2}> 0.05MPa. CaO and SiO_2 were almost completely consumed. The Ca / Si ratio of the amorphous and the crystalline phase at p_{CO2}>0.05 Mpa was found to be approximately equal. When changing the Ca/Si ratio to values <2 or >2, the yield of C_2S drops dramatically (figure 3).
A homogeneous mixture of finely dispersed limestone and quartz powder as feedstock is essential for the C_2S yield. Size reduction and homogenization by brief co-grinding (about 1min in a laboratory ball mill) resulted in excellent C_2S conversion rates, whereas even several hours of mixing in a tumbling mixer were unsatisfactory. Studies using various size fractions of quartz as the starting material showed incomplete reaction of quartz for particle sizes exceeding 90 microns.

2.2. Concept for a laboratory scale continuous plant

In order to determine the reaction kinetics of the process initial experiments were performed in a thick stationary bed of solids. It turned out that the heat transfer to the fixed bed and the heat conduction within a fixed bed are the crucial parameters for the technical application. In packed beds a sharp reaction front passes through. The high amount of energy needed for the calcination reaction has to be supplied by thermal conduction ($\dot{Q} \sim \lambda * d_R^{-1}$) into the bed counter currently to the released CO_2 flow.

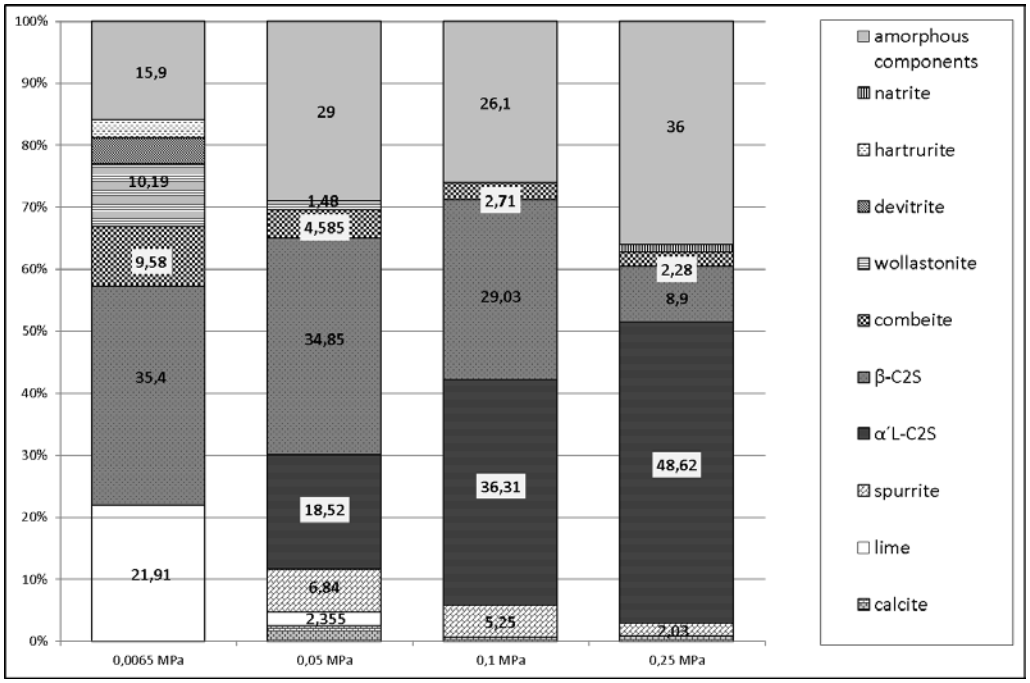


Figure 2: Phase composition after calcination of a mixture of limestone from Bernburg / quartz powder (Friedrich GmbH) with C/S = 2 at different partial pressures of CO_2 (5% Na_2CO_3, T = 1000 °C)

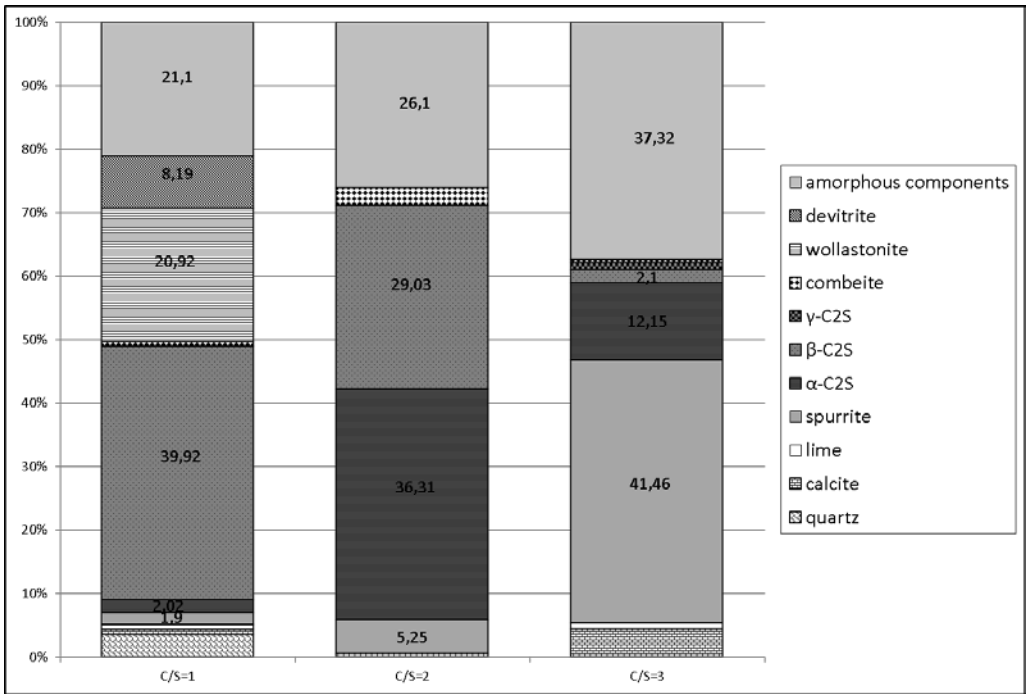


Figure 3: Phase composition after calcination of a mixture of limestone from Bernburg / quartz powder (Friedrich GmbH) with different C/S ratios in pCO_2 = 0,1 MPa (5% Na_2CO_3, T = 1000 °C)

Thus the reaction rate decreases with increasing layer thickness d_R of the C_2S reaction product formed. The heat transfer and thus the kinetics of the reaction can be significantly improved by mechanical mixing of the bulk or by passing a hot fluid through it. Therefore, technical calcination processes are usually carried out in shaft or

rotary kilns. In particular rotary kilns appear very promising for finely dispersed bulks made of $CaCO_3$ / SiO_2 mixtures.First indicative short term experiments using an available externally heated metal laboratory rotary tube reactor proved that the mixing of the material transport in a rotary kiln is very beneficial for the heat transfer and the reaction rate. For further detailed investigations, a corundum rotary kiln was built as a small flexible pilot with external electrical heating.

The laboratory pilot (total length: 120cm, heated length: 80cm, inner diameter: 52mm) consists of a small externally heated corundum rotary tube. The system allows defined temperature adjustment up to 1100 °C, detection of possible interactions of the calcination material and the construction material of the furnace and characterization of the material transport. A speed controlled screw feeder was applied for the continuous addition of mixtures of finely dispersed silica flour and ground limestone during hot operation. A defined gas atmosphere in the reactor can be adjusted by supply of several gases. For visual inspection of the particle bed movement during hot operation a quartz window is installed at the reactor outlet.

The previously identified most promising material mixtures, especially those using Na_2CO_3 as mineralizer were tested in the laboratory rotating tube reactor.

For the trial mixes technical raw materials ($CaCO_3$ from Bernburg, Saxony-Anhalt and natural quartz sand powder of Friedrich, Eggenstein) were used. In the experiments the following parameters were varied: temperature (950-1050 °C), rotation speed (3-6 rpm), feed rate (3-6g / min starting mixture), inclination of the furnace (1.2-4.3 °) and the atmosphere (CO_2 partial pressure). The highest degree of filling of the rotary tube visually observed along the longitudinal axis of the tube amounted to 25-30% in the range of the main reaction zone.

Standard runs at constant experimental conditions lasted for each experiment over a duration of several hours. A mean residence time of the test material in the rotary reactor of about 30 minutes at a given temperature and CO_2 partial pressure was found to be fully sufficient to reproduce the C_2S quality of the basic studies in laboratory crucibles. Throughout the laboratory rotary kiln operation no negative interactions between material mixtures and the construction material (Al_2O_3) were observed.

Using the C_2S product quality, the geometrical dimensions of the reactor and the reactor operating data the product throughput per heated reactor volume was estimated to 80-150kg / h / m^3.

When using an externally heated reactor the released highly concentrated CO_2 can directly be recycled or disposed analogous to the CCS concept. As an alternative to external heating an internal oxyfuel combustion process can be used alternatively or in combination while maintaining the goal of a highly concentrated CO_2 recovery.

Research on the quality of the synthesized calcium silicate products (C_2S) was extended to low-cost natural mineral raw materials. In table 1 and 2, the compositions with respect to the main elements of tested siliceous and calcareous materials are given together with the relevant reference material used in the prior investigations.

As expected, increased concentrations of contaminants in the limestone and SiO_2-rich raw and waste materials have a significant impact on the mineral phases formed during the calcination process. The use of materials with increased concentrations of iron, magnesium and alumina requires a higher Ca/Si ratio. If the raw materials are contaminated by alumina, gehlenite, mayenite and some C_3A are the main species formed at the calcination process.

For high-quality C_2S the use of the cleanest possible starting materials or the separation of impurities is recommended. For example the quality of natural river sand can be improved simply by separating the fine fraction (<0.106mm, table 3) e.g. by sieving. Thus the selectivity of the C_2S formation is increased. Higher contaminated

raw materials like granite fines from crushing or fly ash and metallurgical slag need special process modifications. Such advanced process concepts can combine mineral waste utilisation, selective recovery of valuable material and CO_2 as well as the production of high quality cementitious binders.

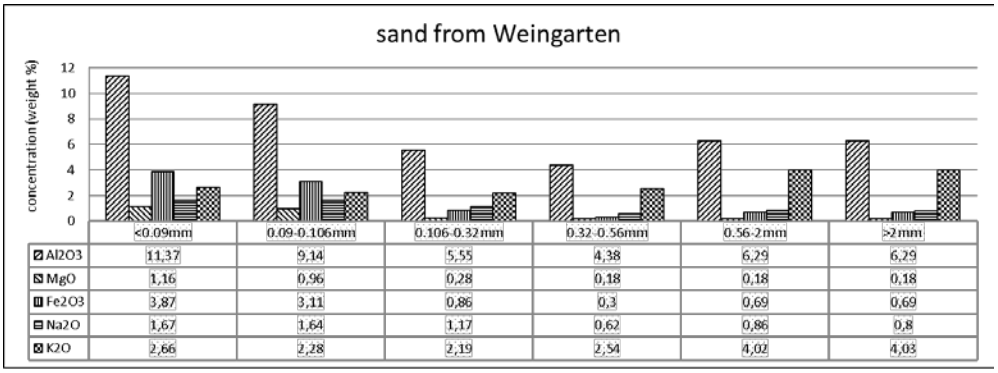
Table 1: RFA / ICP-OES analyses of quartz powder (quartz powder of Friedrich = reference), sand samples from 2 local pits and other interesting Si-rich raw materials.

	SiO2	CaO	Al2O3	Fe2O3	MgO	K2O	Na2O	TiO2	CuO	ZnO
quartz powder of Friedrich (Eggenstein)	97,74	0,017	0,552	0,02	0,008	0,112	0,008	0,03		
sand (Weingarten)	84,5	2,337	5,914	0,643	0,247	2,385	1,119	0,1		
sand (Leimen)	87,11	1,399	5,102	0,532	0,217	2,108	0,971	0,08		
granite	69,52	1,94	15,57	2,3	0,66	4,26	5,56	0,71		
basalt	41,8	10,75	12,57	13,26	12,62	1,32	2,24	2,72		
glass powder	69	9,82	1,69	0,59	3,09	0,49	16,3	0,05		
pumice	56,1	0,93	19,2	2,39	0,13	5,42	10,9	0,26		
copper slag	46,63	16,09	11,16	22,8	6,06	2,89	0,6	1,28	0,29	0,96

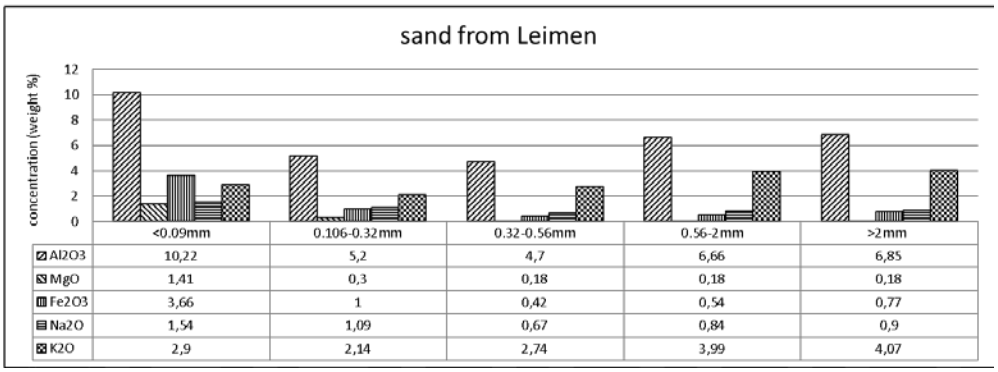
Table 2: RFA / ICP-OES analyses of limestones from different deposits

	SiO2	CaO	Al2O3	Fe2O3	MgO	K2O	Na2O
limestone from Weingarten	2,87	56	0,83	0,38	0,57	0,18	0,04
limestone from Bernburg	5,86	50,7	2,04	0,9	2,67	0,63	0,08
limestone from Karlstadt	7,47	50,2	2,78	1,15	1,06	0,92	0,2
limestone from Mergelstetten	5,22	55,5	0,98	0,46	0,42	0,15	0,02
limestone from Allmendingen	7,77	50	2,21	0,95	1,16	0,6	0,04
waste concrete	67,3	14,72	2,83	1,29	0,25	0,7	0,25
aerated concrete	55,19	24,1	3,06	1,23	0,57	1,1	0,25
lime chippings	12,4	40,2	3,71	1,49	5,35	1,9	0,05

Table 3: Distribution of impurities in grain size fractions of sand from Weingarten and Leimen.



	<0.09mm	0.09-0.106mm	0.106-0.32mm	0.32-0.56mm	0.56-2mm	>2mm
Al2O3	11,37	9,14	5,55	4,38	6,29	6,29
MgO	1,16	0,96	0,28	0,18	0,18	0,18
Fe2O3	3,87	3,11	0,86	0,3	0,69	0,69
Na2O	1,67	1,64	1,17	0,62	0,86	0,8
K2O	2,66	2,28	2,19	2,54	4,02	4,03



	<0.09mm	0.106-0.32mm	0.32-0.56mm	0.56-2mm	>2mm
Al2O3	10,22	5,2	4,7	6,66	6,85
MgO	1,41	0,3	0,18	0,18	0,18
Fe2O3	3,66	1	0,42	0,54	0,77
Na2O	1,54	1,09	0,67	0,84	0,9
K2O	2,9	2,14	2,74	3,99	4,07

Each run of the pilot plant yielded C_2S production on a kilogram scale which was hydrothermally processed in several experiments e.g. to C_2SH, one preferred intermediate product of the first step of the Celitement process (figure 4). Hydrothermal

treatment for 6 hours at 200°C resulted in up to 80% calcium silicate hydrates suitable for activation to h-CHS. If the C_2S samples contained aluminates (gehlenite, mayenite, C_3A) from low grade raw materials, these minerals are mainly converted to hydrogarnets (katoite, hibschite). Combeite remains almost unaffected during autoclaving while other alkali compounds are solved and transferred to the liquid phase as hydroxides.. The total Na_2O content of the solid product is <2 wt%. This excellent conversion rates were even achieved with significantly reduced reaction time (1h, 3h, see figure 4), compared to $Ca(OH)_2$ and SiO_2 mixtures, which are usually processed for 6h. The economy of the calcination process is significantly improved by using a method for nearly quantitative recovery of the alkaline mineralizer from the liquid after carbonation with CO_2 (alkali carbonate). The alkali recovery process can be integrated most beneficially in the hydrothermal process stage. Studies on the effectiveness of the recovered mineralizers resulted in virtually identical C_2S qualities. A German patent has been granted (Beuchle *et al.* 2012).

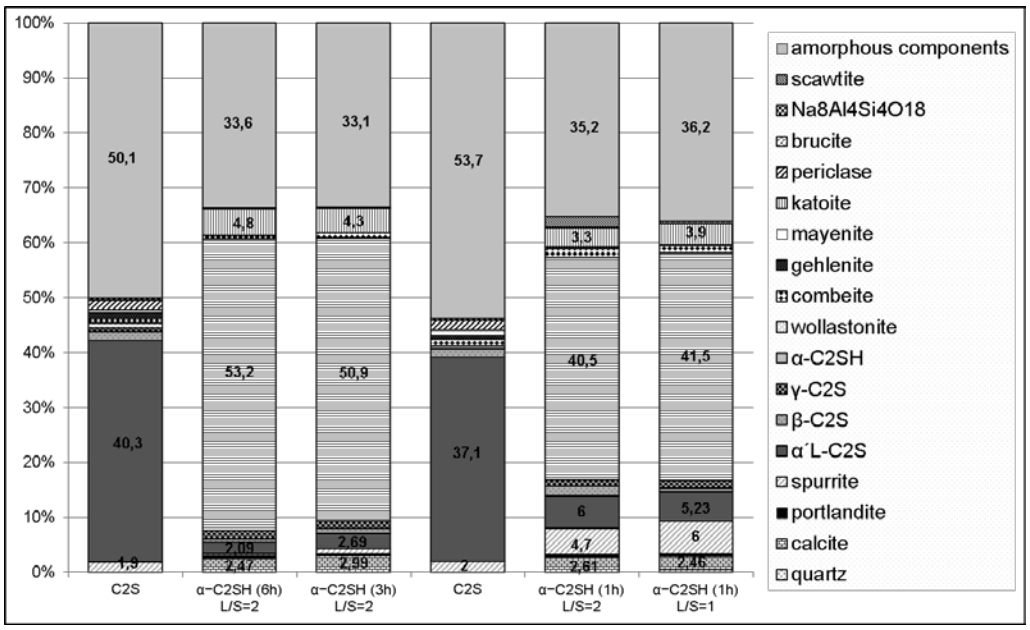


Figure 4: Phase composition after hydrothermal processing of two calcinated samples (C_2S) with variabel liquid to solid ratio (L/S) and variabel processing time (saturated steam 200°C).

3. Conclusion

The paper describes an energy efficient technology for the synthesis of dicalcium silicate which can be used advantageously as feedstock for the hydrothermal production of h-CHS based binders. The entire process offers additionally a good opportunity for extension of the feedstock to other resources like residues fom combustion and metallurgy. First experimental tests aiming on high quality C_2S and selective separation of valuable impurities are promising and will be continued.

Acknowledgements
The project upon which this publication is based has been funded by the Federal Ministry of Education and Research of Germany (BMBF) under the project number FKZ033R054C.

References

[1] Engelsen C. J.: Effect of mineralizers in cement production, SINTEF Report No. SBF BK A07021, 2007. http://www.sintef.no/globalassets/upload/byggforsk/coin/star-3-in-1.1-f-effect-of-mineralizers-in-cement-production.pdf

[2] Stemmermann P., Schweike U., Garbev K., Beuchle G., Möller H.: Celitement - a sustainable prospect for the cement industry. Cement International, 8, (5) 52-66, 2010.

[3] Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Schweike U.: Celitement® – A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates, in: Á. Palomo, A. Zaragoza, J. Agüí (Eds.), Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Madrid, 2011.

[4] Beuchle G., Garbev K., Hunsinger H., Stemmermann P., Schweike U., Warzycha, K.: Verfahren zur Herstellung von Dicalciumsilikat. DE102012107022B3, 2012.

Autors:

Dr. Peter Stemmermann peter.stemmermann@kit.edu
Karlsruher Institut für Technologie
Hermann-von-Helmholtz Platz 1

76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Frank Bullerjahn[1,2]*, Mohsen Ben Haha[1], Karen Scrivener[2]

1. HeidelbergCement Technology Center GmbH, 69181 Leimen, Germany

2. Laboratory of construction materials, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL-STI-IMX-LMC, Station 12, 1015 Lausanne, Switzerland

Iron solid solutions of ye'elimite - Effect on reactivity

Abstract

Ye'elimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ or $C_4A_3\bar{S}$) is one of the major constituents of Calcium SulphoAluminate type cements (CSA) and almost entirely responsible for the hydraulic reactivity at early age. It is well known that ye'elimite can form a broad range of solid solutions but the impact on the hydraulic reactivity is not well understood yet. Iron is one of the main elements that are incorporated into the crystal lattice to substitute for alumina forming $C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$. In this study we tried to synthesize $C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$ with x ranging from 0.0 (0 wt.-% Fe_2O_3) to 0.8 (≈19.5% wt.-% Fe_2O_3). The physical, chemical and mineralogical properties of the synthesized clinkers were characterized using specific surface area, particle size distribution measurements, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy. Furthermore, the hydraulic reactivity is assessed by isothermal conduction calorimetry for the pure clinker and in addition for clinkers produced using different synthesis protocols. The measured maximum for x was found to be around 0.32 (≈8.1 wt.-% Fe_2O_3) and seems to depend on the Fe_2O_3/Al_2O_3-ratio of the raw mix. A modification of the structure of ye'elimite was observed. The formation of the targeted clinker was incomplete as anhydrite, monocalcium aluminate and ferritic phases were present as minor X-ray detectable phases. The calorimetry measurements showed that the iron-solid solutions have different hydration kinetics, in comparison to the stoichiometric ye'elimite. Furthermore, the synthesis procedure has a strong impact on the hydraulic reactivity.

Keywords

Ye'elimite, solid solutions, iron, polymorphism, hydraulic reactivity

The cement notation is used throughout the document: $\mathbf{A = Al_2O_3}$, $\mathbf{C = CaO}$, $\mathbf{F = Fe_2O_3}$, $\mathbf{H = H_2O}$, $\mathbf{K = H_2O}$, $\mathbf{M = MgO}$, $\mathbf{S = SiO_2}$, $\mathbf{T = TiO_2}$, $\mathbf{\bar{S} = SO_3}$.

1. Introduction

Concrete is the most used building material worldwide. On a unit basis, the associated CO_2 emissions are lower than for other building materials e.g. steel or even wood (Gartner, 2004). However, due to the huge volumes, cement production accounts for about 5-8% of the manmade CO_2 emissions as the manufacturing of 1t of cement clinker generates / releases about 800 kg of CO_2. Since there is no satisfactory alternative to ordinary Portland cement (OPC), major improvements in sustainability of these materials must be made. Thus, there is an increasing driving force for research and development in the field of more environmental friendly binders like non-Portland cements. Therefore, to lower the CO_2 emissions, it will be necessary in the future to use an increasingly wide range of cementitious materials optimized according to locally available materials.

In the previous research paper (Zhang, et al., 1999), advances in the development of a new class of cements in China and its uses, mainly for rapid-setting applications, were reported, namely calcium sulfoaluminate cements (CSA). CSA, which contain ye'elimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ or $C_4A_3\bar{S}$) as one of the major cement phases, are regarded as a promising low CO_2 alternative to Portland cements (Zhang, et al., 1999) (Gartner, 2004).

The performance, like open time and strength development, of CSA cements depends mainly on the mineral ye'elimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ or $C_4A_3\bar{S}$) during the very first minutes up to hours of hydration

(Zhang, et al., 1999) (Winnefeld & Barlag, 2009). Ye'elimite is almost entirely responsible for the hydration reactions at early ages of CSA type cements. Furthermore, it was demonstrated that aluminium can be substituted by iron in the ye'elimite structure (Cuesta, et al., 2014) (Idrissi, et al., 2010) (Pöllmann, et al., 2013) (Muzhen, et al., 1992). Therefore, this study focuses on the impact of the formation of iron-rich solid solutions on its reactivity as well as the impact of the synthesis protocol. Furthermore, the impact of the calcium sulphate type on the hydration reactions is addressed.

The composition (mineralogical and elemental) and reactivity of the obtained phases / clinkers were assessed by quantitative X-ray diffraction coupled with the Rietveld refinement method (QXRD), scanning electron microscopy and coupled energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX), mass balance calculations, particle size distribution by laser granulometry (PSD) and isothermal conduction calorimetry (ICC).

2. Experimental Section

2.1. Materials and methods

Different batches of synthetic ye'elimite and iron-rich solid solutions ($C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$ with $x_{targeted} = 0.00, 0.05, 0.08, 0.20, 0.40$ and 0.80; i.e. a content of Fe_2O_3 around 0%, 1.3%, 2.1%, 5.1%, 10.1% and 19.5%) were prepared based on reagent grade materials. The targeted clinker composition was approximately 95% ye'elimite and 5% anhydrite. A slight excess of sulphate was added to compensate for the potential volatilization of sulphur during the firing procedure. The raw mixes were homogenized by dispersion of the materials in isopropanol and either homogenized for 4 hours in a roller mixer, followed by wet grinding in a vibration disc mill for 60 s. The homogenized samples were dried at 60 °C for 24 hours. Finally, the material was placed and compacted in a corundum crucible and covered with a lid. The sample was heated up slowly to 900 °C (heating rate 5 °C/min, started at 50 °C) and kept for 1 hour. Afterwards the samples were heated up to the final temperature of 1300 °C (heating rate was set to 10 °C/min) and sintered for one hour. The sintering step was typically repeated 3 times after intermediate grinding steps (see Table 5). The chemical composition of the used raw materials is given in Table 1. In addition, two additional samples (with x = 0.00 and x = 0.20) were produced by dispersion of the materials in isopropanol and grinding for 1 minute in a planetary ball, instead of the roller mixer. Moreover, the received material was finally treated as described above but one time sintered for 2 hours at only 1250 °C.

Table 1 Chemical raw materials composition; L.O.I = loss of ignition at 1050 °C

	$CaCO_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
$L.O.I.$	43.56	0.05	1.90	20.54
SiO_2	0.38	0.03	0.25	0.03
Al_2O_3	0.10	101.35	0.05	0.00
TiO_2	0.01	0.00	0.00	0.00
MnO	0.01	0.00	0.15	0.00
Fe_2O_3	0.06	0.00	101.46	0.00
CaO	56.11	0.00	0.00	33.54
MgO	0.32	0.01	0.00	0.01
K_2O	0.03	0.00	0.00	0.00
Na_2O	0.01	0.08	0.03	0.00
SO_3	0.04	0.00	0.00	47.26
Na_2O	0.07	0.00	0.02	0.00

2.2. Characterisation of the anhydrous materials

2.2.1. Quantitative X-ray diffraction

The quantitative phase composition of the clinkers was examined using the X-ray diffraction (XRD) analysis coupled with the Rietveld refinement method. The XRD patterns were obtained at room temperature (24 ±2 °C) using a Bruker D-8 Advance in a θ-2θ configuration with a monochromatic CuKα radiation (λ = 1.54059Å) and equipped with the LYNXEYE (1-d) detector. The generator settings were 40 kV and 40 mA. The measurement range was 5 ° to 70 °2θ with a step-size of approximately 0.02 °. A continuous rotation was applied during the data acquisition. DIFFRAC^{plus} EVA search/match graphic software was used for the qualitative spectra evaluations together with the PDF-2 database (release 2010). The Topas 4.2 software package was used for quantitative analysis. The crystallographic structures used during the refinement of the clinkers are given in Table 2. A more detailed description is available in (Bullerjahn, et al., 2014a). The crystal size of ye'elimite was kept fixed at 2000 nm for the cubic and at 1000 nm for the orthorhombic form as described in (Bullerjahn, et al., 2014b).

Table 2 Phases used for Rietveld refinements

	Ref.		Ref.
$C_4A_3\bar{S}$-o	(Cuesta, et al., 2013)	MA	(Yamanaka & Takéuchi, 2010)
$C_4A_3\bar{S}$-c	(Cuesta, et al., 2014)	MF	(O'Neil, et al., 1992)
CA	(Hörkner & Müller-Buschbaum, 1976)	$C\bar{S}$	(Kirfel & Will, 1980)
C_2F	(Grier & McCarthy, 1993)		

2.2.2. Scanning electron microscopy (SEM)

The microstructure of the produced ye'elimite solid solutions and their elemental composition were determined using an ESEM FEI Quanta 200 equipped with a tungsten filament. All samples of anhydrous clinkers were epoxy resin impregnated and polished down to 1 µm, using diamond sprays and petrol as a lubricant.. The polished sections were stored under vacuum in a desiccator for at least 24 hours. The samples were, prior to the experiment, sputter coated with a ≈ 30 nm carbon film. The chemical composition of the clinker phases was assessed by energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) under high vacuum conditions (≈ 5×10 5 Pa) and an accelerating voltage of 15 kVto ensure a good compromise between spatial resolution and adequate excitation of the FeKα peak. Backscattered electron images (BSE) were used for the allocation of the measurements points. The spot size was adjusted between 5.2 and 5.5. For each phase at least 100 and typically 300 to 600 points were measured. The smallest analysed particle size was around 10 micron. A detailed description of the SEM-EDX device and the experimental set-up (i.e. calibration, etc.) can be found in (Rossen, 2014).

To exclude other phases, than ye'elimite, from to analyses a set of elemental filters were created to remove all outliers. This step was obligatory to account for the intermixing with traces of raw materials and "intermediated" unwanted phases like CA (monocalcium aluminate), MA (spinel) or MF (magnesioferrite). The applied ratios are given in Table 3. Finally, the average oxide contents of the synthesized ye'elimite and its solid solutions are recalculated into atoms per formula unit (apfu) fulfilling the requirement of 16 atoms of oxygen. Furthermore, the elemental composition of the minor phases was assessed and average values implemented for the mass balance calculations.

Table 3 Boundary values for the elemental ratios of the SEM-EDX point analyses

	Al		S	
	>	<	>	<
$C_4A_3\bar{S}$	20	23.5	3.1	4

2.3. Isothermal conduction calorimetry

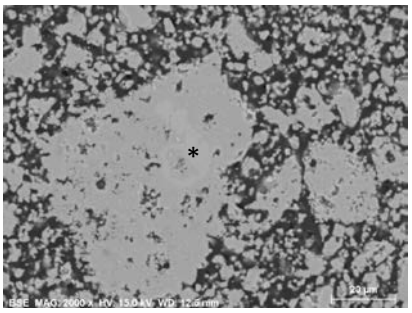
The hydration kinetics of ground clinkers and cements, containing either anhydrite or gypsum, were investigated by isothermal conduction calorimetry measurements using a TAM AIR calorimeter. For this purpose, all materials (clinker, cement and water) were stored for at least 24 hours at 20 °C ±1 °C. Cement pastes were prepared (~4g anhydrous plus additional water) by external mixing at a w/c ratio of 2.0 to enable full hydration. The heat flow was collected over 48 hours at 20 °C. The cements were prepared by blending the clinker with the calcium sulphate in the ratio of 1 mol ye'elimite (assuming = anhydrous clinker) to 2 mol of calcium sulphate. The amount of anhydrite and minor phases in the anhydrous clinker was not taken into consideration.

3. Results and discussion

3.1. Clinker microstructure and elemental phase composition

Figure 1 shows some general features of all synthesized clinkers as observed by backscattered scanning electron microscopy (BSE). The samples, produced according to the described procedure, are very porous but homogeneous. The particles are very small and almost no grain or crystallite boundaries can be observed. The clinkers are formed probably mainly by solid state reactions (Muzhen, et al., 1992) and as a result the crystals or better the majority of particles are smaller than 20 micron. Furthermore, a clear distinction between calcium aluminates and ye'elimite was not applicable. As a result the SEM-EDX point measurements needed to be filtered, according to the given limits given in Table 3, to assess the elemental composition of ye'elimite and to reduce or exclude artefacts in the calculation of the elemental composition of ye'elimite. The hydraulic reactivity of the solid solution with a targeted value of x = 0.80 was not further investigated since its ye'elimite content was too low (around 83%) and the heterogeneity, with respect to the clinker microstructure and elemental phase composition, was quite high.

Cli_0.00 ($C_4A_3\bar{S}$) intermixed with CA (*)



Cli_0.20 ($C_4A_{2.8}F_{0.2}\bar{S}$) intermixed with C_2F - MF (+)

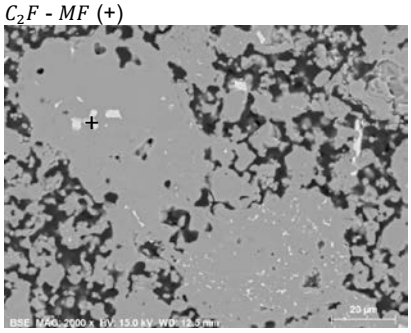


Figure 1 Microstructure of two chosen ye'elimite clinkers

Average oxide contents of the synthesized ye'elimite and its solid solutions are given in Table 4. The determined compositions are close to the theoretical values (4 for Ca, 6 for $\sum(Al{+}Fe)$ and 1 for S) and in good agreement to the results from complementary XRD evaluations (see 3.2 below) and other studies (Idrissi, et al., 2010) (Sokol, et al., 2014) (Strigác, et al., 1999) (Touzo, et al., 2013). The calculated charge balance (= $\sum_{cations} z_i c_i$ - $\sum_{anion} |z_j c_j|$) is for all samples around 0.04. This further indicates the correctness of the SEM-EDX measurements and the data filtering. Impurities of MgO, Na_2O and SiO_2 are both the result of impurities and the abrasion during the homogenization in the ceramic roller mixer. The ferritic phase can be close to the composition of C_6A_2F but tends in general towards C_6AF_2 or even C_2F, CF and CF_2. The magnesium ferrite contains some calcium and higher quantities of aluminium.

Table 4 Calculated atomic composition of the synthesized ye'elimite (1300 °C) and normalized according to 16 oxygen atoms

	Ca		Mg		Na		Al		Fe		Si		S		O
	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø	$\pm 2\sigma$	Ø
Cli_0.00	3.84	*0.10*	0.16	*0.02*	0.05	*0.01*	5.99	*0.08*	0.01	*0.00*	0.11	*0.02*	0.92	*0.02*	16
Cli_0.05	3.91	*0.08*	0.15	*0.01*	0.04	*0.01*	5.90	*0.08*	0.09	*0.01*	0.06	*0.01*	0.93	*0.02*	16
Cli_0.08	3.87	*0.06*	0.16	*0.01*	0.05	*0.01*	5.85	*0.05*	0.15	*0.01*	0.08	*0.01*	0.92	*0.01*	16
Cli_0.20	3.85	*0.08*	0.15	*0.01*	0.05	*0.01*	5.69	*0.07*	0.29	*0.02*	0.10	*0.01*	0.92	*0.01*	16
Cli_0.40	4.15	*0.05*	0.11	*0.01*	0.03	*0.01*	5.36	*0.05*	0.47	*0.02*	0.04	*0.00*	0.96	*0.01*	16

3.2. Clinker mineralogy

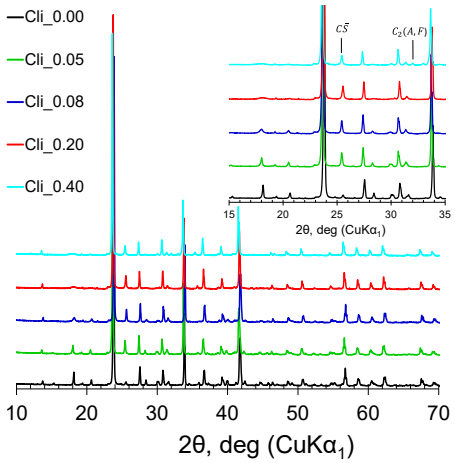


Figure 2 XRD plot of the synthesized ye'elimite and its solid solutions

The achieved mineralogy, according to the Rietveld refinements, is given in Table 5 and the measured XRD profiles in Figure 2. All produced clinkers contain at least one minor phase like CA, $\mathrm{C\bar{S}}$, MA or MF and $\mathrm{C_2(F,(A))}$. The presence of MA and MF was firstly derived from SEM-EDX analysis and confirmed by QXRD.

Table 5 Quantitative mineralogy composition of the received clinkers produced at 1300 °C; Cli_0.xx-y with y = amount of sintering repetitions with intermediate clinker grinding; light grey = clinkers produced at 1250 °C

	Cli_0.00-3	Cli_0.00-1250	Cli_0.05-3	Cli_0.08-3	Cli_0.20-1	Cli_0.20-1250	Cli_0.40-1
$C_4A_3\bar{S}$	93.7	88.3	90.4	93.4	93.8	94.3	90.4
CA	3.3	5.1	2.5	1.1		0.8	
C_2F							2.7
MA	0.8		0.8	0.4			
MF					0.9		1.7
$C\bar{S}$	2.2	6.6	6.3	5.1	5.3	4.9	5.2

3.3. Hydraulic reactivity of stoichiometric ye'elimite and solid solutions

The hydration reactions of synthesized clinkers was characterised by isothermal conduction calorimetry (ICC). The powder characteristics, determined by laser diffraction (LD), are presented in Table 6 and Figure 3 below. The nomenclature is Cli_0.xx, whereby 0.xx stands for the specific solid solution of iron ($\mathrm{C_4A_{3-x}F_x\bar{S}}$ with $\mathrm{x_{targeted}} = 0.00, 0.05, 0.08, 0.20$ and 0.40). As mentioned already in section 3.1 the achieved values of x differ, mainly for x ≥ 0.20, from the targeted values. However, for reason of simplicity we further refer to targeted values. The achieved PSD is almost identical for all clinkers except for Cli_0.40, which contain higher quantities of a coarse, probably iron-rich fraction. The results from SEM-EDX studies indicate that an iron-rich liquid phase was formed, leading to a densification of the matrix, the formation of a ferritic phase (with a quite variable Al to Fe ratio) and as a result to a harder material.

Table 6 Parameters of received clinkers and cements determined by laser diffraction (LD); Fraunhofer model, propanol-2-ol (dispersant); Malvern MasterSizer 2000

	Clinker						
	0.00	0.00-1250	0.05	0.08	0.20	0.20-1250	0.40
Span	2.92	4.82	4.07	3.81	3.74	6.27	3.72
Rosin Rammler slope n	1.28	1.11	1.08	1.13	1.16	1.01	1.17
$d_{4,3}$	4.82	17.91	6.24	6.27	5.86	9.86	5.99
BET [m²/g]	1.50	1.16	1.81	1.64	1.44	0.96	1.71

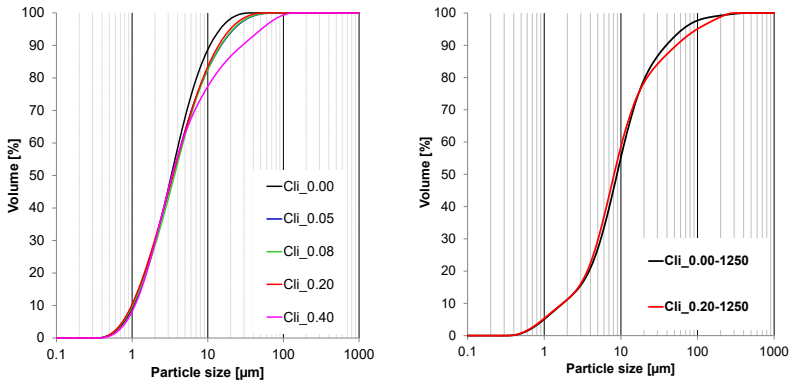


Figure 3 Particle size distribution (PSD) of the received clinkers

Figure 4 and Figure 5 shows the results of the isothermal conduction calorimetry measurements of the synthesized ye'elimite and chosen solid solutions. The neat clinker shows a very long dormant period of about 4 to even 20 hours depending on x in $C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$. The dormant period is typically followed by a strong increase of the heat release, quickly reaching a maximum. Afterwards the released heat decreases rapidly and normally, no second main peak or maximum is observed. It is obvious that the formation of iron-bearing solid solutions alters the hydration kinetics of ye'elimite. For low substitution rates like 0.05 and 0.08 a strong retardation up to approximately 12 hours was observed. In contrast, for values of x ≥ 0.20 a strong acceleration, even reaching around 20 hours, was found compared to stoichiometric ye'elimite. The iron-bearing solid solution with x = 0.05 and 0.08 reaches the same cumulative heat as the reference Cli_0.00 (around 550 J/$g_{clinker}$) approximately 8 hours later which shows clearly the retardation effect. However, solid solutions with x ≥ 0.20 demonstrate a significant accelerated reaction compared to the reference, reaching a similar level of the cumulative heat already after approximately 8 to 20 hours. Finally, it could be clearly seen that the synthesis protocol has a pronounced effect on the hydraulic reactivity of the synthesized ye'elimite.

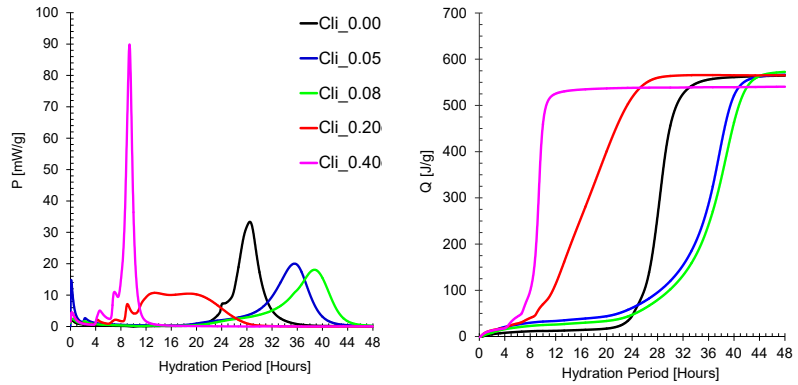


Figure 4 Specific (left) and cumulative (right) heat of clinkers at w/c of 2.0

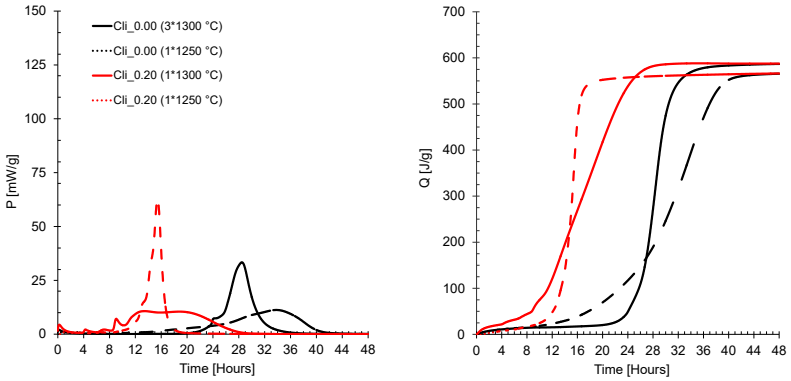


Figure 5 Specific (left) and cumulative (right) heat of clinkers at w/c of 2.0

4. Conclusion

It was not possible, by applying the described procedure, to synthesize clinkers free of minor phases like monocalcium aluminate and calcium ferrites. However, all clinkers contain more than 90% ye'elimite with a rather similar mineralogy. Furthermore, all ground materials reaches almost an identical fineness. As a result, the observed differences of the hydraulic reactivity could be linked to the amount of added iron oxide and to the formation of iron-rich solid solutions of ye'elimite.

It was demonstrated that the clinker, produced under the given conditions, is very porous and individual crystals cannot be distinguished. The maximum substitution level of Fe_2O_3 is about 7.6% (x ≈ 0.30 in $C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$), which is consistent to earlier studies (Touzo, et al., 2013) (Zupančič, et al., 1994). However, the optimum range for a potentially full incorporation of added iron seems to be below or around 0.10 (x).

Furthermore, this study reveals insights into the hydration mechanisms of ye'elimite at early ages. The formation of iron-bearing solid solutions alters significantly the hydraulic reactivity of ye'elimite depending on the substitution level (i.e. x). For low substitution rates like 0.05 and 0.08 a prolongation of the dormant period, up to approximately 12 hours, was observed. In contrast, for values of x ≥ 0.20 a strong acceleration, even reaching around 20 hours, was found compared to stoichiometric ye'elimite. As mentioned already before, it is not yet clear what causes the changes by means of hydraulic reactivity. Finally, a strong impact of the synthesis procedure, on the formation, composition and reactivity of solid solutions is presented.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Dr. Ruben Snellings for his support and the helpful discussions.

5. References

Bullerjahn, F., Schmitt, D. & Ben Haha, M., 2014a. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker. *Cement and Concrete Research,* Band 59, pp. 87-95.

Bullerjahn, F., Zajac, M. & Ben Haha, M., 2014b. CSA raw mix design: Effect on clinker formation and reactivity. *Materials and Structures,* Issue 10.1617/s11527-014-0451-z.

Cuesta, A. et al., 2014. Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite. *Cement and Concrete Research,* Band 63, pp. 127-136.

Cuesta, A. et al., 2013. Structure, Atomistic Simulations, and Phase Transitions of Stoichiometric Yeelimite. *Chemistry of Materials,* Band 25, pp. 1680-1687.

Cuesta, A. et al., 2014. Pseudocubic Crystal Structure and Phase Transition in Doped Ye'elimite. *Crystal Growth and Design,* Band 14, pp. 5158-5163.

Gartner, E., 2004. Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements. *Cement and Concrete Research ,* Issue Vol. 34, pp. 1489-1498.

Grier, D. & McCarthy, G., 1993. ICDD Grant-in-Aid. *North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA..*

Hörkner, W. & Müller-Buschbaum, H. K., 1976. Crystal-structure of CaAl2O4. *Inorg. Nuclear Chem.,* Band 38, p. 983–984.

Idrissi, M. et al., 2010. Characterisation of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase. *Cement and Concrete Research ,* Band 40, pp. 1314-1319.

Kirfel, A. & Will, G., 1980. Charge density in anhydrite, CaSO4, from X-ray and neutron diffraction measurements. *Acta Crystallographica,* 36(Sec. B), pp. 2881-2890.

Muzhen, S., Kurdowski, W. & Sorrentino, F., 1992. *Development in non-Portland cements.* 9th ICCC, New Delhi, s.n., pp. 317-354.

O'Neil, H. S. C., Annersten, H. & Virgo, D., 1992. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe2O4) from powder XRD structural refinements and Moessbauer spectroscopy. *American Mineralogist,* Band 77, pp. 725-740.

Pöllmann, H., Stöber, S. & Schmidt, R., 2013. Synthesis and characterization of Sulfoaluminate (Belite) cements from industrial residues. *Proceedings of the First International Conference on Sulphoaluminate Cement: Materials and Engineering Technology - Wuhan University of Technology Press,* pp. 366-384.

Sokol, E. V. et al., 2014. Natural analogs of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev Desert, Israel. *American Mineralogist,* Band 99, p. 1471–1487.

Strigác, J., Palou, M. T., Krištin, J. & Majling, J., 1999. Morphology and chemical composition of minerals inside the phase assemblage C – C2S – C4A3s - C4AF – Cs relevant to sulphoaluminate belite cements. *Ceramics – Silikáty,* Band 44 (1), pp. 26-34.

Touzo, B., Scrivener, K. & Glasser, F. P., 2013. Phase compositions and equilibria in the Cao-Al2O3-Fe2O3-SO3 system, for assamblages containing ye'elimite and ferrite Ca2(Al,Fe)O5. *Cement and Concrete Research,* Band 54, pp. 77-86.

Winnefeld, F. & Barlag, S., 2009. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry,* 101(3), pp. 949-957.

Yamanaka, T. & Takéuchi, Y., 2010. Order-disorder transition in MgAl2O4 spinel at high temperatures up to 1700 °C. *Zeitschrift fuer Kristallographie,* 165(1-4), pp. 65-78.

Zhang, L., Su, M. & Wang, Y., 1999. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China. *Advances in Cement Research,* 11(1), pp. 15-21.

Zupančič, N., Kolar, D., Sušnik, D. & Samardžija, Z., 1994. Role of Fe2O3 on formation kinetics and microstructure of calcium sulphoaluminoferrite C4(A,F)3s. *British Ceramic Transactions ,* 93(6), pp. 219-223.

Winnefeld, F., Martin, L.H.J., Tschopp, E., Müller, C.J., Lothenbach, B.

Einfluss von Flugasche auf die Hydratation von Calciumsulfoaluminatzement

1. Einleitung

Calciumsulfoaluminatzemente (CSA) stellen eine CO_2-freundliche Alternative zum Portlandzement dar [1]. Sie enthalten üblicherweise etwa 30-70 Masse-% Ye'elimit; daneben weitere Phasen wie Belit oder Calciumaluminate. Analog zu Portlandzementen können sie mit Zusatzstoffen vermischt oder vermahlen werden, z.B. mit Kalksteinmehl, Hüttensand oder Flugasche [2-6].
Bislang wurden nur wenige Untersuchungen über den Hydratationsmechanismus von Flugasche in CSA-Zementen publiziert. Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass Flugasche einen nur geringen Festigkeitsbeitrag bei geringen Zugabemengen, jedoch einen starken Festigkeitsrückgang bei höheren Zugabemengen (> 5 – 15 Masse-%) bewirkt [2-5]. Diese offenbar geringe Reaktivität der Flugasche im CSA-Zement wird vermutlich durch die im Vergleich zum Portlandzement deutlich unterschiedliche chemische Umgebung (tieferer pH-Wert von ca. 12.5, Abwesenheit von Portlandit als Reaktionspartner für die Flugasche) [7] verursacht. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob und wie die Flugasche im CSA-System unter derartigen Bedingungen reagieren kann. Die Hydratationskinetik wurde mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie, Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Thermogravimetrie (TGA) verfolgt. Das Gefüge ausgewählte Proben wurde anhand von Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten wurden an Mörtelprismen in Anlehnung EN 196-1 bestimmt. Art und Menge der Hydratphasen wurden mittels thermodynamischer Modellierung (GEMS-PSI) berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen.

2. Materialien und Methoden
2.1. Ausgangsmaterialien

Aus einem kommerzieller CSA-Klinker (65.2 Masse-% Ye'elimit, 17.3 Masse-% Belit, 2.3 Masse-% Mayenit; Blaine-Wert 5080 cm^2/g) und Anhydrit (Blaine-Wert 3390 cm^2/g) wurde durch Homogenisieren ein CSA-Zement hergestellt (Verhältnis CSA-Klinker zu Anhydrit = 91.2:8.8, entspricht einem molaren Verhältnis Anhydrit/Ye'elimit = 0.8). Der CSA-Zement wurde in verschiedenen Verhältnissen mit Steinkohlenflugasche (Blaine-Wert 3040 cm^2/g) gemischt (7.5; 15; 30; 45 Masse-% Flugasche). Die Zusammensetzung der drei Bindemittelkomponenten ist in Tabelle 1 angegeben.
Wenn nicht anders angegeben, wurde ein Wasser/Bindemittel-Wert (w/b) von 0.75 verwendet. Da bei konstantem w/b der Wasser/CSA-Zement-Wert (w/z) mit steigender Flugaschemenge zunimmt, wurden einige der Experimente (Kalorimetrie und Festigkeit) zusätzlich bei einem w/z von 0.75 durchgeführt. Bei konstantem w/z nimmt der w/b mit steigender Flugaschemenge ab.
Die Hydratationsexperimente wurden an Pasten durchgeführt, die Festigkeiten an Mörteln bestimmt. Hierzu wurde ein Quarzsand der Korngrösse 0.1-0.25 mm verwendet; das Bindemittel/Sand Verhältnis betrug 30:70 in Masseanteilen.

Tab.1:
Chemische Zusammensetzung der verwendeten Bindemittelkomponenten in Masse-% (GV = Glühverlust)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	CO_2	GV
CSA	42.9	8.4	31.9	1.2	3.9	0.5	0.7	0.4	8.0	0.4	1.0
Anhydrit	42.8	0.8	0.3	0.2	0.1	<0.04	0.1	0.02	54.8	0.7	0.8
Flugasche	3.4	55.9	23.0	8.1	1.6	1.0	1.9	1.1	0.3	0.3	1.9

2.2. Untersuchungsmethoden

Alle Experimente wurden bei 20°C durchgeführt. Für die isotherme Wärmefluss-kalorimetrie wurde ein Thermometric TAM Air mit Admix-Ampullen verwendet [8]. Die Pasten für die Hydratationsuntersuchungen wurden von Hand gemischt und in verschlossenen PE-Gefässen bis zum Prüfzeitpunkt gelagert. Die Hydratation wurde zu verschiedenen Zeitpunkten mittels Isopropanol und Diethylether gestoppt, und die Proben im Anschluss mittels Röntgenbeugung (XRD) und Thermogravimetrie (TGA) untersucht.
Für die XRD wurde ein Panalytical X'Pert Pro mit CoKα-Strahlung und X'Celerator-Detector verwendet. Die TGA wurde mit einem Mettler Toledo TGA/SDTA 851e unter N_2-Atmosphäre zwischen 30 und 980° C (Heizrate 20 K/min) durchgeführt. Das chemisch gebundene Wasser wurde aus dem Gewichtsverlust zwischen 40 und 500°C bestimmt. Exemplarisch wurden Anschliffe der hydratisierten Pasten im Rasterelektronenmikroskop, FEI XL 30, (REM) untersucht.
Die Bestimmung der Druckfestigkeit wurde in Anlehnung an SN EN 196-1 durchgeführt.
Art und Menge der Hydratphasen der hydratisierten CSA-Zemente wurde in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt mittels der geochemischen Software GEMS-PSI [9,10] unter Verwendung der in [11] zusammengestellten thermodynamischen Daten, der zementspezifischen Datenbank CEMDATA 07.2 [12,13] und neuerer Daten zu Calciumaluminaten und $Al(OH)_3$ modelliert [14].

3. Ergebnisse und Diskussion
3.1. Wärmeflusskalorimetrie

Abb. 1 zeigt den auf die Menge CSA-Zement normalisierten Wärmefluss der Pasten bei konstantem w/b von 0.75. Die Wärmeflusskurven zeigen nach dem Initialpeak drei weitere Maxima nach ca. 2, 4-5 und 8-12 h. Mit zunehmendem Anteil an Flugasche nimmt die Intensität der Maxima zu, und sie sind (mit Ausnahme des 4. Maximums bei der Probe mit 7.5 Masse-% Flugasche) zu etwas früheren Zeitpunkten verschoben. Die Zunahme des Wärmeflusses und die leichte Beschleunigung mit zunehmendem Flugaschegehalt lassen sich durch den Füllereffekt [15] erklären. Die Flugasche stellt zum einen zusätzliche Oberflächen für die Bildung der Hydratphasen zur Verfügung. Zum anderen erhöht sich mit zunehmendem Flugaschegehalt der w/z-Wert, wodurch langfristig ein höherer Hydratationsgrad erreicht wird.
Der Füllereffekt lässt sich auch anhand der Hydratationswärmeentwicklung der Mischungen bei konstantem w/b erkennen (Abb. 2a). In Abb. 2b ist die Hydratationswärmeentwicklung derselben Bindemittel, aber bei konstantem w/z dargestellt. In diesem Fall ist keine signifikante Zunahme der Hydratationswärme mit zunehmender Flugaschemenge erkennbar. Daraus lässt sich schliessen, dass die in

Abb. 2a ersichtliche Zunahme der Hydratationswärme mit steigendem Flugaschegehalt überwiegend durch den Füllereffekt bedingt ist und dass ein signifikanter Beitrag zur Hydratationswärme aufgrund einer Reaktion der Flugasche bis zum Alter von 7 d nicht vorhanden ist.

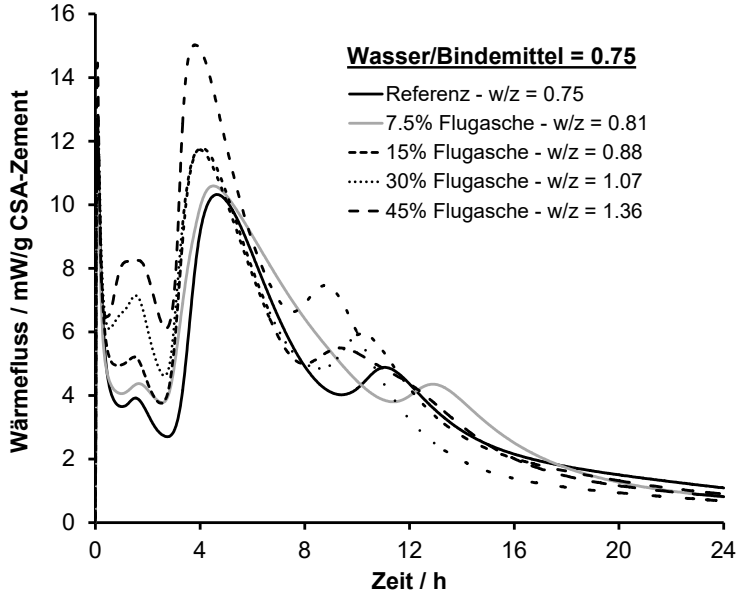


Abb.1: Hydratationswärmefluss bei konstantem w/b von 0.75, normalisiert auf CSA-Zement.

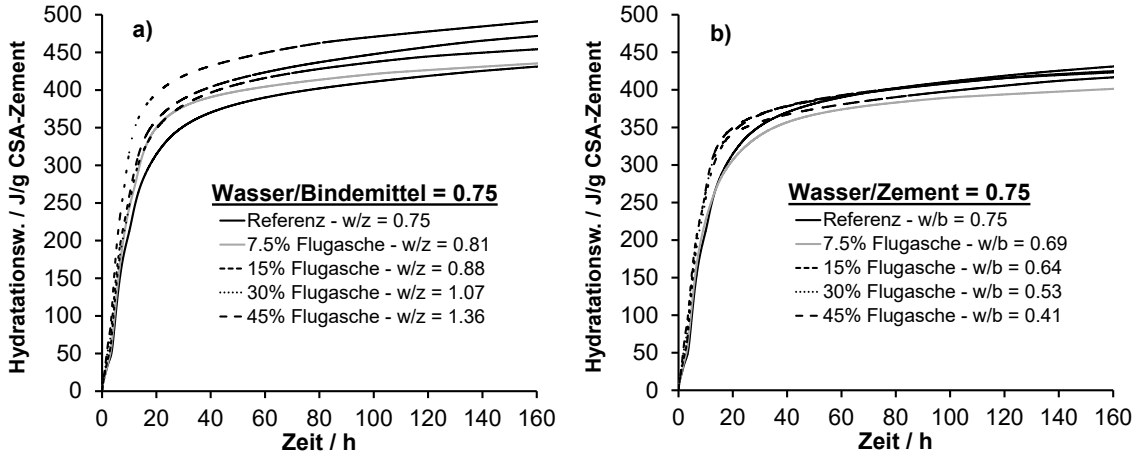


Abb.2: Hydratationswärme normalisiert auf CSA-Zement a) bei konstantem w/b von 0.75 und variablem w/z und b) bei konstantem w/z von 0.75 und variablem w/b.

3.2. Röntgendiffraktion, Thermogravimetrie und Rasterelektronenmikroskopie

Abb. 3 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Pasten mit w/b 0.75 nach 300 d. Die Proben ohne und mit 15 Masse-% Flugasche enthalten noch geringe Mengen Ye'elimit, während in den Proben mit höheren Flugaschegehalten Ye'elimit nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dies wird vermutlich durch den höheren w/z-Wert

verursacht (Füllereffekt). In allen Proben können Ettringit, Strätlingit und geringe Mengen Monosulfat als kristalline Hydratationsprodukte identifiziert werden. Die Menge Ettringit nimmt mit zunehmendem Anteil Flugasche ab, da der Gehalt an CSA-Zement entsprechend geringer wird. Strätlingit nimmt hingegen mit steigendem Anteil Flugasche zu, was auf einen höheren Reaktionsgrad des im CSA vorhandenen Belits und/oder eine Reaktion der Flugasche hinweist.

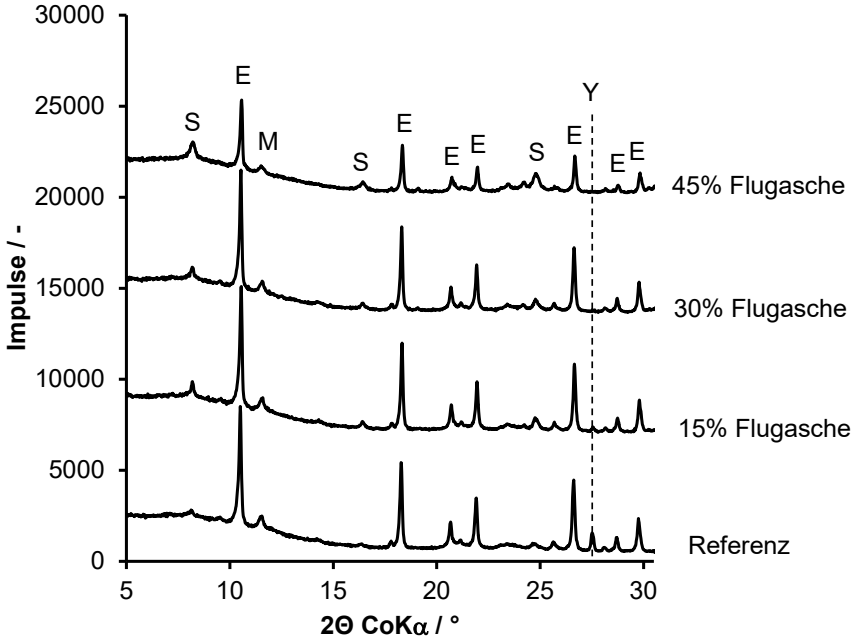


Abb.3: Röntgenbeugungsdiagramme der mit w/b 0.75 hydratisierten Pasten nach 300 d. E = Ettringit, M = Monosulfat, S = Strätlingit, Y = Ye'elimit.

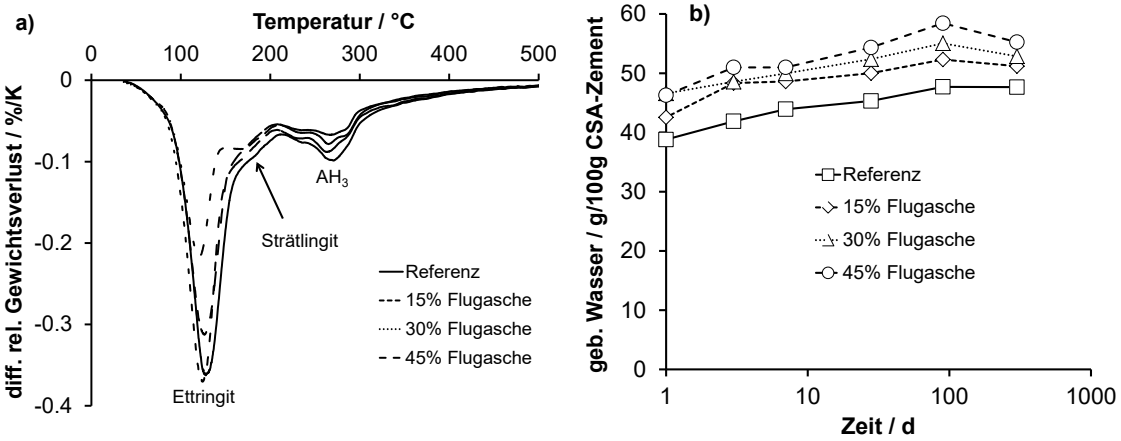


Abb.4: a) Thermogravimetrie der mit w/b 0.75 hydratisierten Pasten nach 300 d, b) Gebundenes Wasser pro 100 g CSA-Zement in Abhängigkeit von der Hydratationszeit.

Die TGA-Daten (Abb. 4a) derselben Pasten nach 300 d Hydratation zeigen das Vorhandensein von Ettringit, Strätlingit und Aluminiumhydroxid; Monosulfat ist aufgrund

der geringen Mengen nicht zu identifizieren. Aus den TGA-Daten wurde der Gehalt an gebundenem Wasser berechnet und ist normalisiert auf CSA-Zement in Abb. 4b dargestellt. Mit zunehmendem Flugaschegehalt nimmt das pro 100 g CSA-Zement gebundene Wasser leicht zu, was einen höheren Hydratationsgrad des CSA-Zementes und/oder eine Reaktion der Flugasche anzeigt.
Um eine eventuelle Reaktion der Flugasche nachzuweisen, wurden REM-Untersuchungen an Anschliffen durchgeführt. In Abb. 5 ist ein Flugaschepartikel erkennbar, welches in eine Matrix aus Hydratationsprodukten eingebettet ist. Der Partikel zeigt einen deutlichen Reaktionssaum, was darauf hindeutet, dass Flugasche in CSA-Zementen reagieren kann.

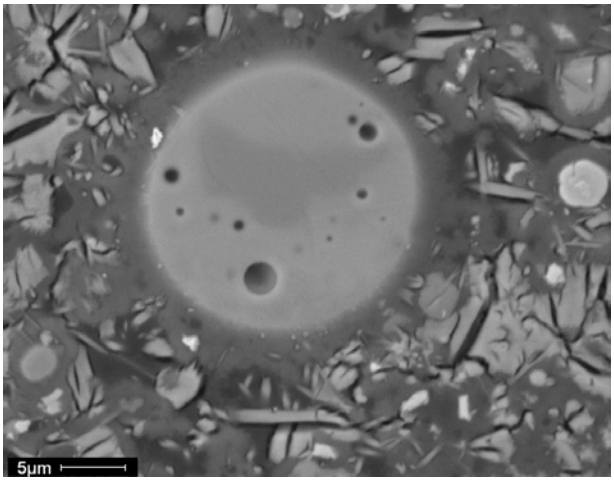


Abb.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Anschliff, Rückstreuelektronenbild) der Paste mit 15 Masse-% Flugasche und w/b 0.75 nach 90 Tagen Hydratation.

3.3. Thermodynamische Modellierung

Die stabilen Hydratationsprodukte des CSA-Zementes wurden in Abhängigkeit des Flugaschegehaltes modelliert (Abb. 6). Dabei wurde ein Reaktionsgrad des amorphen Anteils der Flugasche von 20% angenommen.
Ohne Flugasche treten Ettringit, Strätlingit, Monosulfat, Aluminiumhydroxid, Hydrotalcit und geringe Mengen Monocarbonat als stabile Hydratphasen auf. Mit zunehmendem Anteil an Flugasche nehmen die Gehalte an Monosulfat und Aluminiumhydroxid ab. Oberhalb von ca. 30 Masse-% Flugasche ist Monosulfat nicht mehr stabil Der Gehalt an Strätlingit nimmt bis zu einem Flugaschegehalt von ca. 33 Masse-% zu, da die Flugasche zusätzlich SiO_2 in das System einbringt. Bei höheren Gehalten nimmt der Gehalt an Strätlingit wieder ab, und C-S-H bildet sich als weiteres Hydratationsprodukt. C-S-H konnte jedoch mit den eingesetzten Untersuchungsmethoden nicht identifiziert werden, da es röntgenamorph ist bzw. aufgrund der Überlappungen der Gewichtsverluste der verschiedenen Hydrate in den TGA-Diagrammen nicht eindeutig zu identifizieren ist.

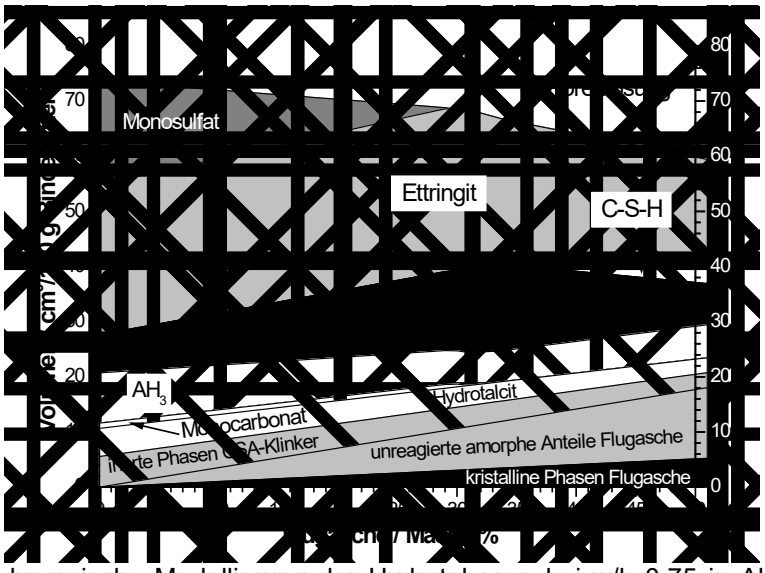


Abb.6: Thermodynamische Modellierung der Hydratphasen bei w/b 0.75 in Abhängigkeit von der Flugaschemenge. Es wurde ein Reaktionsgrad des amorphen Anteils der Flugasche von 20% angenommen. Für Ye'elimit, Mayenit und Anhydrit wurden Reaktionsgrade von 100% angenommen, für Belit 35% (siehe hierzu [7]).

3.4. Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeiten wurden sowohl bei konstantem w/b als auch bei konstantem w/z gemessen. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse für die Proben im Alter von 28 d.
Bei konstantem w/b nimmt die Druckfestigkeit mit steigendem Flugaschegehalt stark ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Reaktivität der Flugasche in diesem System sehr gering ist, und dass der w/z-Wert mit zunehmendem Flugaschegehalt von 0.75 (ohne Flugasche) auf 1.36 (mit 45% Flugasche) ansteigt.

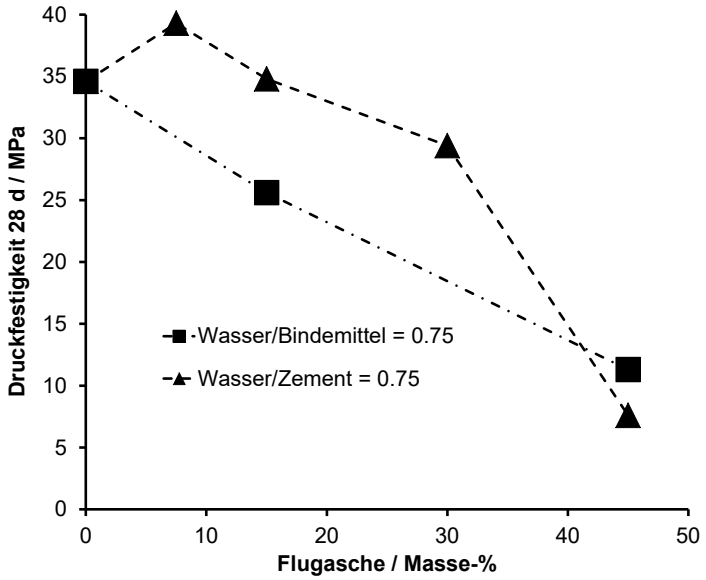


Abb.7: Druckfestigkeit nach 28 d in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis CSA-Zement zu Flugasche bei konstantem w/b von 0.75 bzw. bei konstantem w/z von 0.75.

Bei konstantem w/z wird die höchste Festigkeit bei einem Flugaschegehalt von 7.5 Masse-% erreicht. Die Mischung mit 15 Masse-% Flugasche erreicht dieselbe Festigkeit wie diejenige ohne Flugasche. Ab 30 Masse-% Flugasche geht die Festigkeit stark zurück, da der Anteil an CSA-Zement geringer wird und sich die Mörtel zudem aufgrund der trockenen Konsistenz nicht mehr gut verdichten liessen.

4. Zusammenfassung

Die Resultate der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zeigen, dass Flugasche die Reaktionskinetik von CSA-Zement aufgrund des Füllereffektes beschleunigen kann. Eine signifikante Reaktion der Flugasche konnte bis zu einer Hydratationszeit von 7 d nicht festgestellt warden.
Ettringit, Aluminiumhydroxid, Strätlingit und geringe Mengen Monosulfat sind die hauptsächlichen Hydratationsprodukte in allen untersuchten Mischungen. Die Flugasche erhöht den Reaktionsgrad des Ye'elimits aufgrund des Füllereffektes. REM-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Flugasche langfristig (90 d) in geringem Umfang an den Hydratationsreaktionen unter Bildung von zusätzlichem Strätlingit bzw. C-S-H teilnehmen kann.
Bei mit konstantem w/z hergestellten Mörteln ist bis zu einem Substitutionsgrad der Flugasche von 15 Masse-% eine Festigkeitszunahme bzw. kein Festigkeitsverlust zu beobachten.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Schweizer Kommission für Technik und Innovation (Projekt Nr. 14623.1 PFIW-IW) und Saint-Gobain Weber für die finanzielle Unterstützung. Weiterer Dank gilt Boris Ingold (Empa) für seine Unterstützung bei den Laborarbeiten sowie Rolf Blumer und Lionel Raynaud (Saint-Gobain Weber) für die hilfreichen Diskussionen.

Literatur

[1] Juenger, M.C.G.; Winnefeld, F.; Provis, J.L.; Ideker, J.H.: *Advances in alternative cementitious binders*, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 1232-1243.

[2] Zivica, V.: *Properties of blended sulfoaluminate belite cement*, Construction and Building Materials 14 (2000), S. 433-437.

[3] Garcia-Mate, M.; de la Torre, A.G.; Leon-Reina, L.; Aranda, M.A.G; Santacruz, I.: *Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash*, Cement and Concrete Research 54 (2013), S. 12-20.

[4] Ioannou, S.; Reig, L.; Paine, K.; Quillin, K.: *Properties of a ternary calcium sulfoaluminate-calcium sulfate-fly ash cement*, Cement and Concrete Research 56 (2014), S. 75-83.

[5] Ma, B.; Li, X.R.; Shen, X.D.; Mao, Y.Y.; Huang, H.: *Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement*, Construction and Building Materials 52 (2014), S. 261-266.

[6] Martin, L.H.J.; Winnefeld, F.; Müller, C.J.; Lothenbach, B.: *Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement*, Cement and Concrete Composites, submitted.

[7] Winnefeld, F.; Lothenbach, B.: *Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling*, Cement and Concrete Research 40 (2010), S. 1239-1247.

[8] Wadsö, L.: *Applications of an eight-channel isothermal conduction calorimeter for cement hydration studies*, Cement International 5 (2005), S. 94-101.

[9] Wagner, T.; Kulik, D.A.; Hingerl, F.F.; Dmytrieva, S.V.: *GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models*, Canadian Mineralogist 50 (2012), S. 1173-1195.

[10] Kulik, D.A.; Wagner, T.; Dmytrieva, S.V.; Kosakowski, G.; Hingerl, F.F.; Chudnenko, K.V.; Berner, U.: *GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes*, Computational Geosciences 17 (2013), S. 1-24.

[11] Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F.J.; Thoenen, T.: *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also Published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland, 2002.

[12] Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.: *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-$CaSO_4$-$CaCO_3$-H_2O*, Cement and Concrete Research 37 (2007), S. 1379-1410.

[13] Lothenbach, B.; Matschei, T.; Möschner, G.; Glasser, F.P.: *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement*, Cement and Concrete Research 38 (2008), S. 1-18.

[14] Lothenbach, B.; Pelletier-Chaignat, L.; Winnefeld, F.: *Stability in the system CaO-Al_2O_3-H_2O*, Cement and Concrete Research 42 (2012), S. 1621-1634.

[15] Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D.: Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research 41 (2011), S. 1244-1256.

Ansprechpartner

Dr. Frank Winnefeld frank.winnefeld@empa.ch
Dr. Lukas H.J. Martin
Elsa Tschopp
Dr. Barbara Lothenbach
Empa
Abteilung Beton/Bauchemie
Überlandstrasse 129

8600 Dübendorf/Schweiz

Dr. Christian J. Müller
Saint-Gobain Weber AG
Technoramastrasse 9

8404 Winterthur/Schweiz

Eroshkina, N.A.; Korovkin, M.O.

Investigation of Properties of Geopolymer Binder Based on Magmatic Rocks and Concrete on their Basis

Improvement of binders by alkaline activation is one of the most promising directions of energy and resource saving technology of building materials. Considerable progress has been achieved in the result of development and evolution of the concept of geopolymer binders - inorganic materials of polymer structure on the basis of thermo activated kaolin and feldspar rocks and ashes, slag and other industrial waste [1].

One variety of geopolymer materials are binders on the basis of igneous rocks [2]. The main component of these binders are finely grounded wastes from mining and processing of aluminosilicate magmatic rocks, where their hardening is activated by the solution of low basic liquid glass (sodium silicate) [3]. These binders are able to gain strength both at heat and humidity processing, and in normal conditions.

Many aspects of hardening of geopolymer binders on the basis of magmatic rocks are not fully investigated [2]. The difficulty of study the mechanism of structure formation of such materials is because there aren't any reliable experimental methods to identify the processes taking place while geopolymers hardening. In addition, in scientific literature there is very little data on the impact of various factors on the properties of geopolymer binders based on igneous rocks.

Our research has found that activation of grounded to a specific surface of 350 m^2/kg rocks (granite, gabbro-diabase, basalt, peridotite) by low modulus potassium and sodium silicates does not provide binders hardening in normal conditions [3]. With heat-moisture treatment during 10 hours at a temperature not lower than 60 °C the binders get strength 22...38 MPa (Figure 1). The use of potassium liquid glass provides 13...18% higher strength values in comparison with binders activated by sodium metasilicate. However, due to higher cost of the potassium liquid glass it was not used in the following research.

With activation of the milled rocks curing by solution of NaOH or KOH the binders gain strength 45…83 MPa only during heat treatment at a temperature not lower than 80 °C. Reduction of the curing temperature to 60 °C leads to reduction of strength by 2...4 times.

Significant increase of strength at temperature up to more than 100 °C while thermal-processing (see. Figure 1), when water evaporates from the material in the last stages, allows to attribute alkaline binder based on magmatic rock to an air type.

Binders from milled igneous rocks, activated by hydroxides or alkali metal metasilicates have significant drawbacks - they harden at low water-cement ratio, allowing to get rigid consistency of the binder paste which can be formed only by pressing and vibropressing. These binders have low water resistance, which is characterized by softening coefficient k_s not more than 0,52.

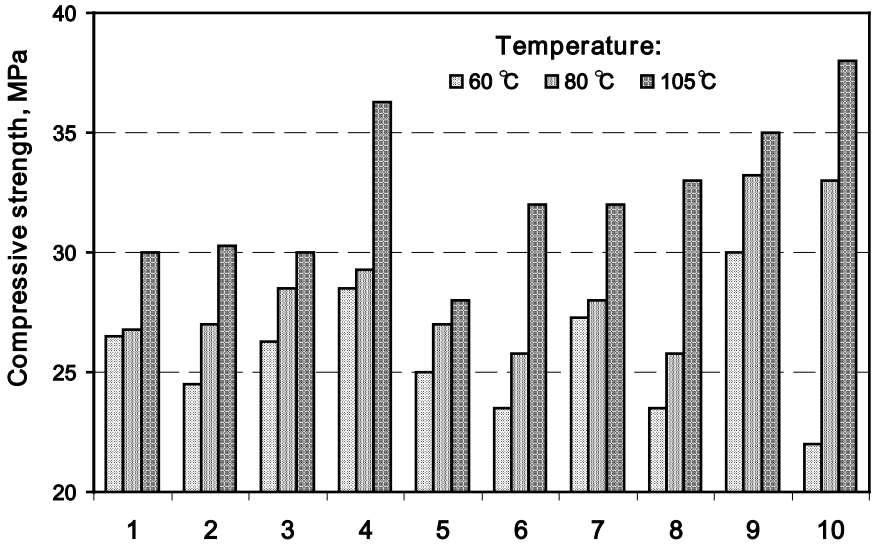


Figure 1: strength of binders from rocks, after hardening by heat treatment binders and activation by sodium liquid glass : 1 - Pavlovsky granite; 2 - Granite Khrebetsky; 3 - peridotite; 4 - basalt; 5 - pink granite; 6 - hornblende granite; 7 - biotite granite; 8 - plagioclase granite; 9 - gabbro-diabase; 10 - dacite

Research of various additives used for improving water-resistance of the binders in particular aluminum hydroxide, blast furnace slag with specific surface area of 380 m^2/kg kaolin of Prosyana deposit and metakaolin got by kaolin calcining at the temperature of 750 °C for 6 hours has shown that all the additives raise water resistance of binders, but only slag allows to get completely water resistant binders. Aluminum hydroxide from the point of improving water resistance is somewhat more efficient than kaolin and metakaolin, but it reduces the strength of binder by 1,4...6,3 times. The most effective additive that increases strength and water resistance of the binder (Fig. 2) is granulated blast-furnace slag, its introduction into a binder provides its transition from air into hydraulic binder.

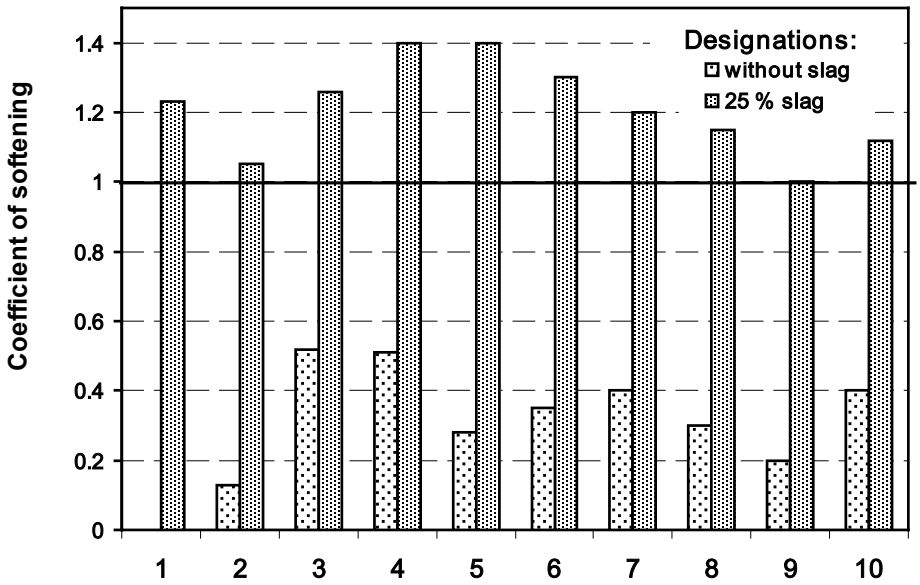
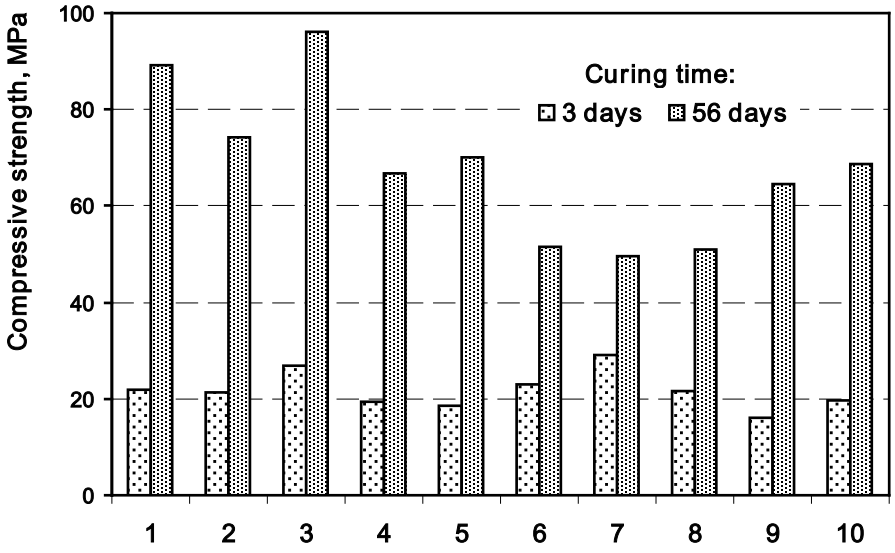


Figure 2: coefficient of softening the binders on the basis of various of rocks with and without addition of slag at water saturation for 60 days (designation of rocks on Fig. 1)

Introduction of 25% of slag to the composition of the binders significantly increases their activity. This additive provides hardening in normal conditions (Fig. 3a) and increases the strength of the binders at heat treatment compared with compositions without additives approximately by two times (Fig. 3b). In almost all compositions the strength decreases with increasing of curing temperature from 80 to 105 °C, indicating hydraulic nature of geopolymer binders with addition of slag.

a)



b)

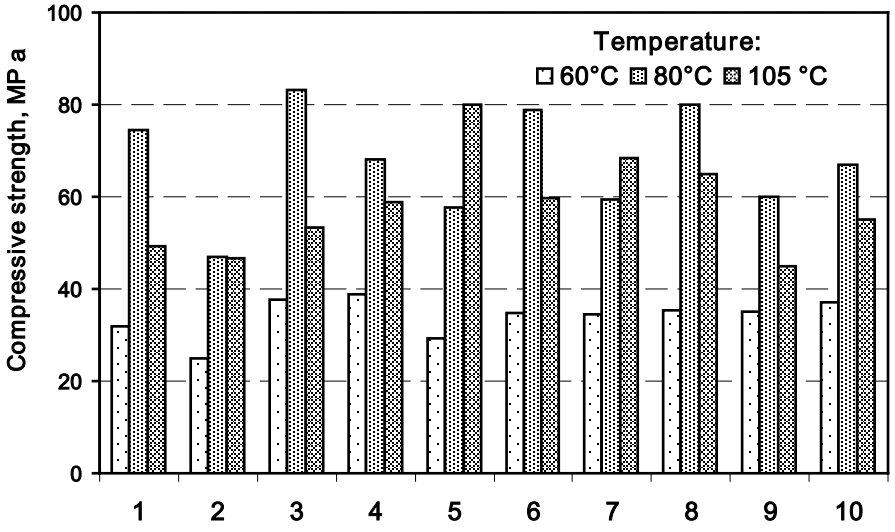


Figure 3: strength of binders obtained from rocks with the addition of 25% slag after curing in normal conditions (a) and heat treatment (b) at curing activation by sodium liquid glass (designation of rocks Fig. 1)

The influence of slag on the properties of a binder characterizes it as a key component of the geopolymer binder. Investigation of the effect of slag dosage on the strength

characteristics of binders, cured in air-humid conditions and in water, has shown that even at the expenditure of 8% slag the binder becomes waterproof (Fig. 4). Increase of slag dosage from 6 to 24% results in a linear increase of binder strength from 10 to 50...70 MPa. This demonstrates the important role of slag in the structure formation of the researched binders.

The key issue of structure of the investigated geopolymer binder, which is currently discussed - if milled igneous rocks are chemically active component in the binder, or they act as a filler, which major influence on the structure of binders is to reduce shrinkage of the matrix of the reaction products of slag and liquid glass [2, 4]. The influence of this factor may be great taking into account high shrinkage values of geopolymer binders, activated by liquid glass [5].

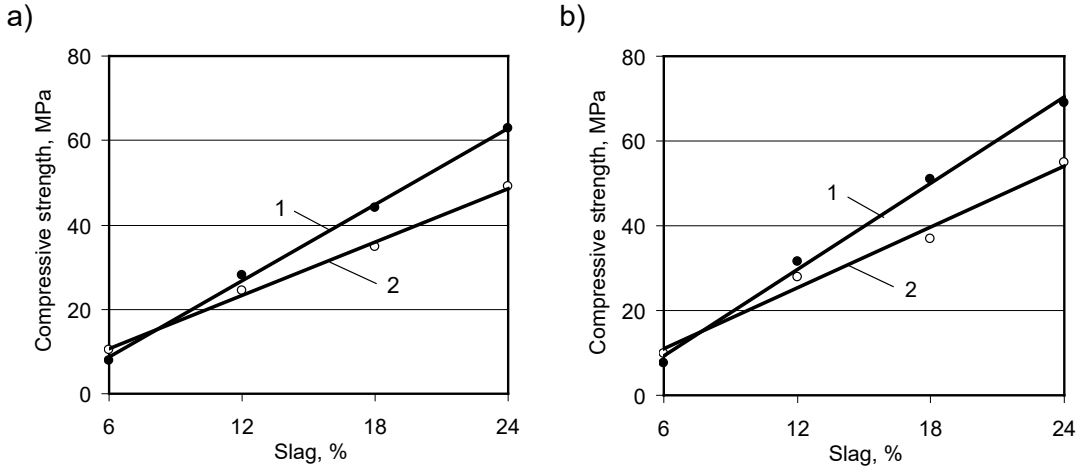


Figure 4: effect of slag dosage on the compressive strength of the binder on the basis of basalt (a) and granite (b) hardening in water (1) and in humid conditions (2)

In favor of the hypothesis of the predominant contribution of igneous rocks used as a filler into the structure formation of binders witnesses their great age – from 10 million to 3 billion years. It characterizes these rocks in terms of the technology of building materials as chemically inert components.

If we consider the researched igneous rocks as inert components, the hardening of the binders occurs when the particles of milled rock accrete by filling the space between the products of slag and alkaline activator reaction. At the same time the pace of curing and final strength will be influenced only by increase of specific surface of active components – slag, but the degree of rock milling will not affect the strength characteristics of the binder. However, our experimental data on the effect of the degree of milling binder components on the strength of binder characteristics (Fig. 5) do not confirm this hypothesis.

As you can seen from the graphs shown in Fig. 5 with increasing the time of hardening the influence of granite milling fineness on the strength of the binder increases. The effect of specific surface area of the rock on the strength of binder increases with increasing the duration of the binder curing. After 28 days of curing in normal conditions the strength almost linearly depends on the specific surface of slag and granite, although the influence of rock fineness is about 3 times less.

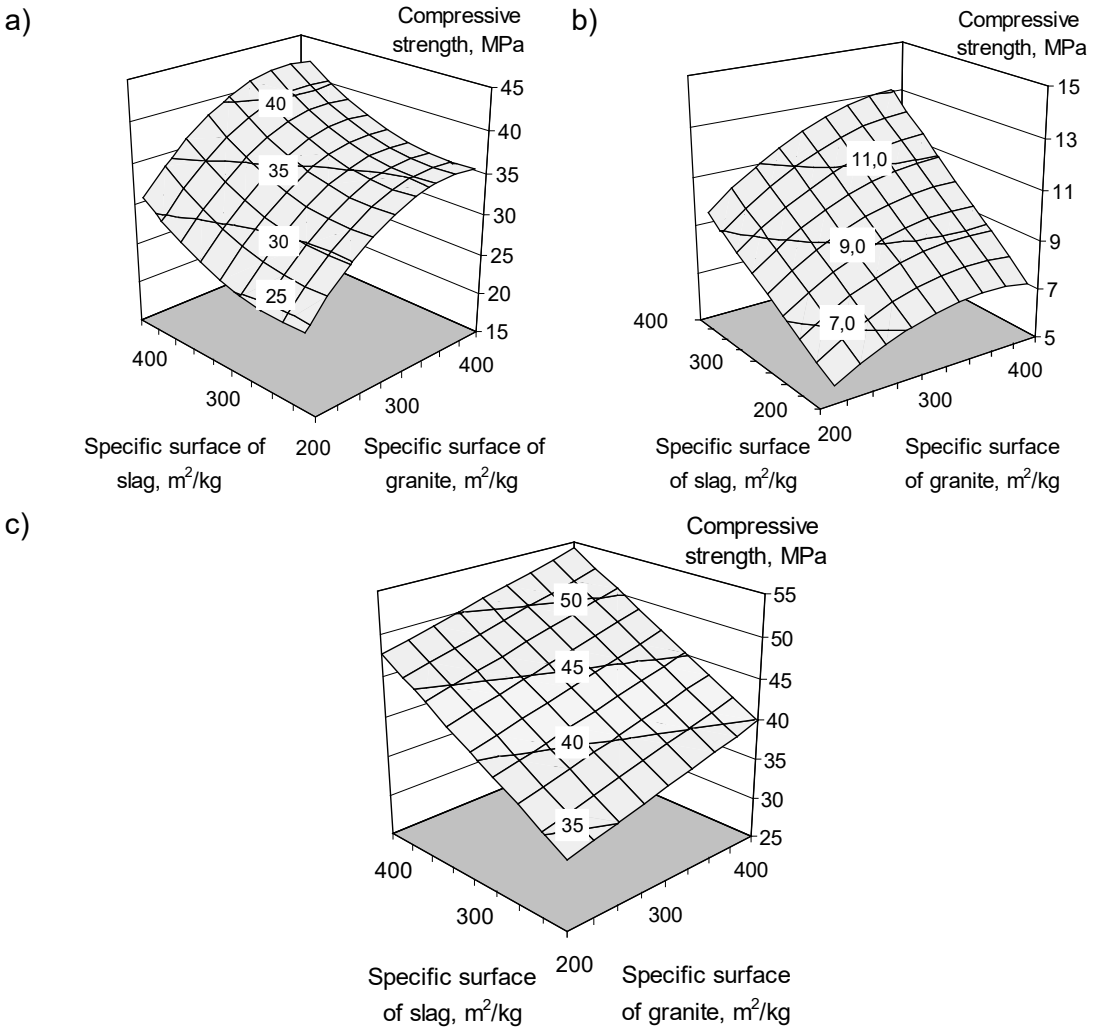


Figure 5: influence of specific surface of the binders components on the basis of granite with addition of 25% slag on strength after heat and humidity treatment at 80 °C (a) and curing in normal conditions within 3 (b) and 28 days (c)

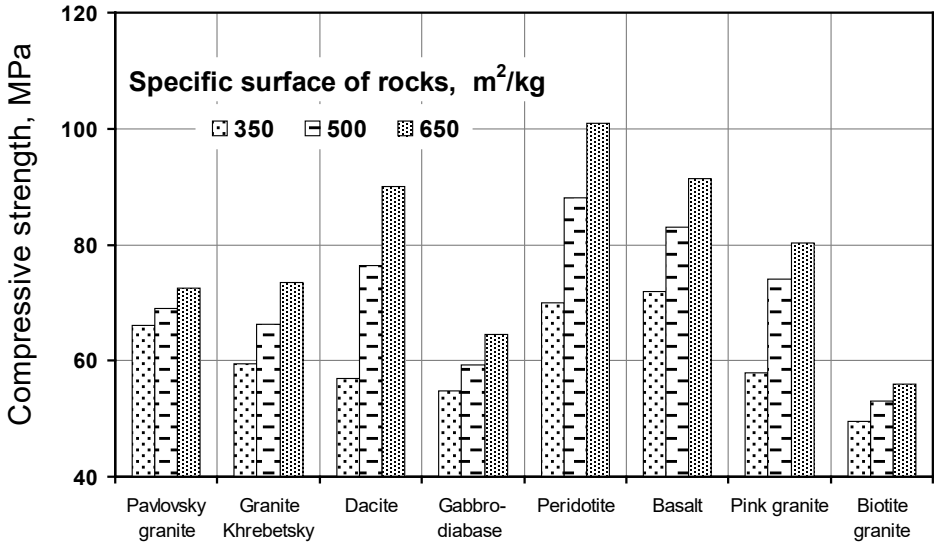


Figure 6: the dependence of binder strength at compression on the specific surface of rocks

Experimental determination of the impact of various specific surface of rocks with addition of slag on the strength of binder cured for 28 days in normal conditions has shown that the dependency has practically the linear feature (Fig. 6). These data indicate that the investigated rocks are active components of the binders, however their activity in the binders varies greatly.

The research of milled igneous rocks has shown that using the additives of 10...25% blast-furnace slag and complex activator, comprising liquid glass and Na_2O, it is possible to obtain water-resistant binder with a strength of 40...90 MPa.

In order to optimize the composition of concrete on the basis of geopolymer binders several concrete compositions were investigated (see. Table), where two parameters varied - the ratio of aggregate/binder (Ag/B) and the ratio of activator/binder (A/B).

Table:
Proportions of geopolymer concrete mix

№ mix	Consumption of components, kg/m^3						
	Milled granite	Slag	Activator		Granite aggregate (5-20 mm)	Sand	Water
			sodium silicate	NaOH			
1	337	106	42	16,9	1124	648	149
2	288	91	36	14,4	1204	694	127
3	329	104	46	18,6	1100	634	165
4	283	89	40	16,0	1182	681	142
5	333	105	44	17,9	1111	641	158
6	286	90	38	15,3	1193	687	135
7	311	98	39	15,7	1166	672	138
8	304	96	43	17,3	1144	659	153
9	308	97	41	16,4	1155	666	146

Concrete mix, prepared with the use of developed geopolymer binder, with a water expenditure 150...170 l/m^3 is characterized by hardness 5...20 c. Increasing the expenditure of water (consumption или content of water) in the mixture on 15...20 l/m^3 does not significantly improve its workability, but leads to a substantial reduction of strength and increase of shrinkage deformation.

The tested concrete hardened in normal conditions and at heat-wet treatment (HWT), by the regime: curing before HWT - 4 hours, temperature rise - 3 hours, isothermal holding at 80 °C - 8 hours cooling - 5...6 hours. Compressive strength, modules of elasticity and shrinkage were determined for hardened concrete. Graphs showing the influence of the composition parameters on some of these properties are shown in Fig. 7.

The strength of concrete after HWT depending on the composition is 31...44 MPa (Fig 7A), and after hardening at normal conditions the strength is 2...4 MPa higher. By increasing the activator content and at the relationship binder/aggregate we mention reduction of strength characteristics, due to the negative impact of shrinkage strain on the strength that may exceed 1 mm/m for geopolymer concrete.

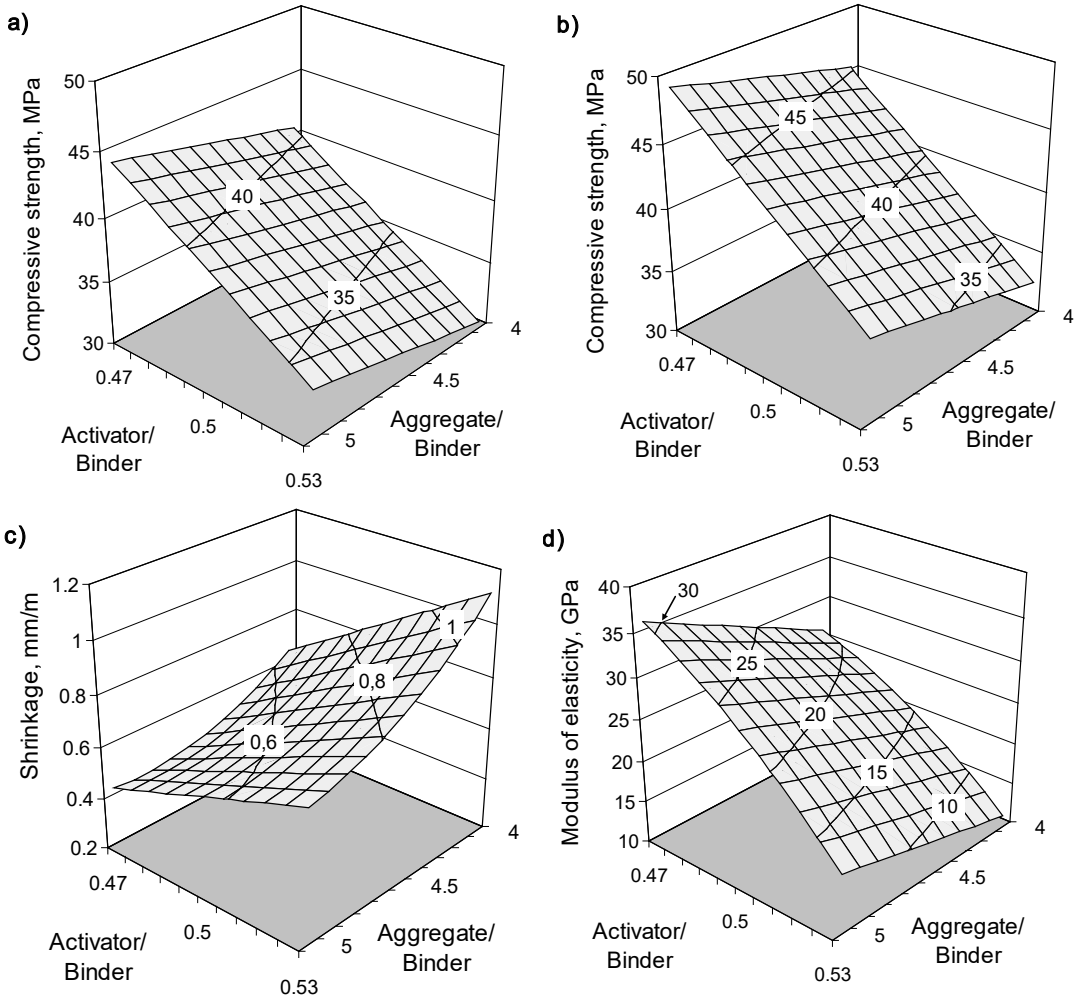


Figure 7: influence of composition concrete on its properties: strength after HWT at 80 °C (a) and curing in normal conditions for 28 days (b), shrinkage (c) and the modulus of elasticity of concrete (d), curing in normal conditions

Modulus of elasticity for concrete with strength of 40 MPa and higher, has approximately the same values as modulus of elasticity of concrete with the same strength on the basis of Portland cement (Fig. 7d). At the strength of 30 MPa and lower the modulus of elasticity is by 2...2,5 times lower in comparison with Portland cement concretes.

There is a linear function between the modulus of elasticity and strength. With equal values of strength the modulus of elasticity of concrete after heat treatment is 10...15% lower than the modulus of elasticity of the material hardening in normal conditions.

To check the possibility of using geopolymer concrete in structure and structure behavior a reinforced concrete beam was made 1000 mm long, 120 mm high and 60 mm wide. Reinforcement was performed with flat frame, as a working reinforcement a rebar of class A400 with 10 mm diameter was used. Concrete of composition 7 (according to the table) was used for the construction of concrete beams (modulus of elasticity is $31{,}4\times10^3$ MPa, cube strength – 35,5 MPa). Before testing, the beam hardened for 28 days in normal conditions.

Analysis of the beams testings show that up to the level of loading of 12 kN deflection dependence is linear. Visible hairline cracks appeared on the beam when the load is 14 kN. At loading over 16 kN more rapid growth of deflection began at the moment of loading as well as at maintaining the structure under loading for 5 minutes. The destruction of the beam was due to slippage of the rod working valve. Slight concrete destruction was observed in the upper zone. The destruction of the beam occurred at a loading of 20 kN, which out-performed the calculated breaking load - 16 kN. The experiment has shown that the geopolymer concrete can be used in reinforced concrete structures.

Conclusions

The research has shown that in the technology of geopolymer binders magmatic rocks can be used (granite, basalt, gabbro, diabase, dacite). Introduction of blast furnace slag into geopolymer binders in the amount of 10...25% provides a hydraulic binder with strength up to 100 MPa. On the basis of the developed binders it is possible to obtain structural strength of concrete 20...40 MPa.

Unnecessary firing in the technology of geopolymer binders and large-stores of finely milled wastes from extracting and processing of magmatic rocks with aluminosilicate composition allow to consider binders on their basis as a resource and energy-saving alternative to Portland cement.

References

[1] *Davidovits, J.*: *Geopolymers: Inorganic polymeric new materials*, Journal of Materials Education Vol. 16, N 2-3 (1994), pp. 91–138.

[2] Davidovits, J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*, Saint Quentin, France: Geopolymer Institute, 2008, 585 p.

[3] *Eroshkina, N.A.; Korovkin, M.O.; Solomatin, A.P.: Study of the properties of mineral alkaline binders based on magmatic rocks, Materials of the International Congress "Science and Innovation in Construction", Vol. 1 "Modern problems of building materials and technology", Voronezh: VGASU, 2008, pp.158-162. (in Russian)*

[4] *Eroshkina, N.A.; Korovkin, M.O.: Structure formation mechanism of geopolymer binders, prepared on the basis of crushed rock, Regional architecture and engineering №3 (2013), pp. 50-55. (in Russian)*

[5] *Eroshkina, N.A.; Korovkin, M.O.:The influence of parameters of mineral alkaline binder composition on the strength and shrinkage of concrete, Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, Series: Construction and Architecture, Vol. 27 (2012), pp. 78-83. (in Russian)*

Authors:

Dr.-Ing. Nadezda Alexandrovna Eroshkina n_eroshkina@mail.ru
Penza State University of Architecture and Construction
G.Titov. 28

440028 Penza

Dr.-Ing. Mark Olimpievich Korovkin m_korovkin@mail.ru
Penza State University of Architecture and Construction
G.Titov. 28

440028 Penza

Skocek, J., Zajac, M., Bullerjahn, F., Ben Haha, M.

Effect of retarders on the early performance of CSA-type cement

1. Introduction

The sustainable development of concrete infrastructure continues to be of importance to the construction industry and particularly to the cement industry. The development of new types of binder is an important part of the existing R&D strategy of HeidelbergCement. Within this frame, Calcium-sulfo-aluminate belite (CSA) type cements have been developed. In general, this type of cements may exhibit broadly similar performance as the ordinary Portland cements (OPC), such as good early and late strength, good protection of steel reinforcement from corrosion and controllable volume stability [1] [2] [3]. However, the CSA cements can achieve even higher strengths at early age while keeping the compressive strength at 28 days comparable to that of a standard OPC [4]. Besides these technical advantages, the production of CSA clinkers has attracted interest as it generates lower CO2 emissions than the production of the OPC clinker [5] [6]. For those reasons, CSA type cements represent an interesting and promising alternative to the traditional Portland cements.

The hydration of a CSA cement depends mainly on the cement clinker composition [7] [8] and amount and reactivity of the added calcium sulfate [9] [10]. In comparison to OPC, cements based on calcium sulfoaluminate react faster, and most of the hydration heat evolution occurs between 2 and 12 h of hydration [11] [12]. The primary hydration products are ettringite and monosulfate that are formed together with amorphous aluminium hydroxide. Depending on the CSA cement composition, various other hydrates may precipitate such as strätlingite, C-S-H, monocarboaluminate, gibbsite or hydrogarnet [7], [11], [13], [14].

The fast reaction of CSA type cement often requires the use of a retarder to obtain a sufficient open time [15], [16]. In our recent study [17], we investigated impacts of several retarders on the early-age hydration of the CSA type cements. These findings are briefly summarized in the next section.

In this paper, a complementary study focused on the effects of the retarders on the performance of the CSA type cements is presented.

1.1. Impact of retarders on hydration

To better understand the hydration mechanisms of CSA cements in the presence of different retarders, the composition of the solid and the liquid phase during hydration of two CSA cements was followed in [17] by a multi-method approach. The ionic composition of the liquid phase was linked to the precipitation of hydrates, which controls the setting, hardening and the evolution of the early mechanical properties. Effects of three retarders with supposedly different modes of retardation were investigated at a single addition rate (2 % by mass of cement): sodium gluconate (labelled G), sodium-potassium tartrate (T) and borax (B).

Generally, the early hydration of CSA cement is dominated by ye'elimite hydration. The addition of extra anhydrite (beyond that present in the clinker after sintering) seems to have little impact on the very early hydration. However, after about two hours of hydration, anhydrite participates in the reaction by stabilizing ettringite instead of AFm phases. Despite strong effects of retarders on the CSA cement hydration, the aforementioned hydration path is always kept e.g., ettringite is the main hydration product independent of the additional sulfate amount.

The principal findings of [17] are summarized in Figure 1 showing the elemental concentration evolution of the main ions in the presence of retarders.

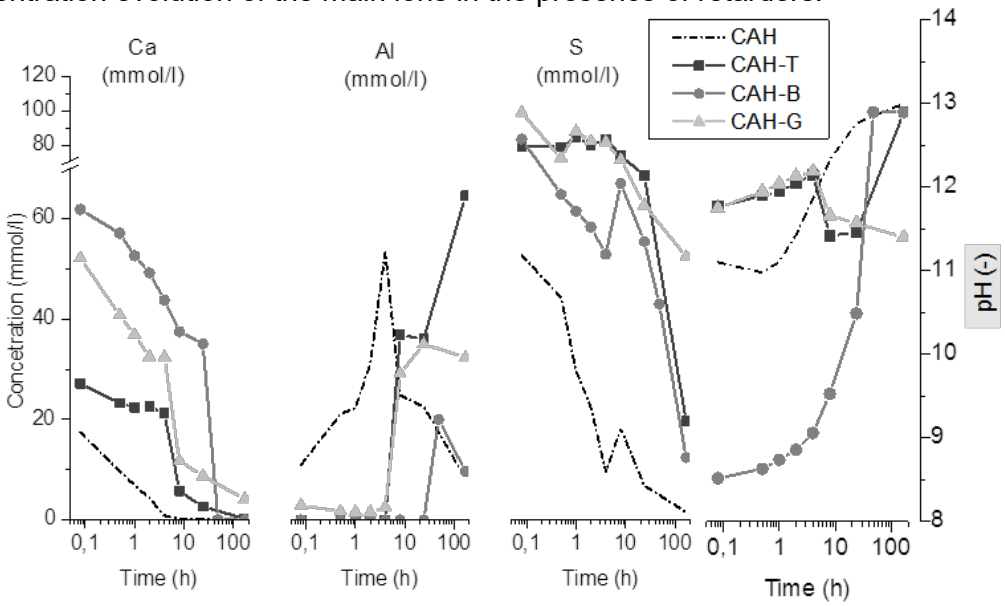


Fig.1: Pore solution concentration evolution of the main ions in the presence of retarders.

All three retarders showed several similar effects on the pore solution composition: calcium and sulfate concentrations were increased compared to the reference samples without retarder. On the other hand, the alumina concentration is very low. However, despite these similarities, the principal mechanism of the retardation differs among the retarders studied: Tartrate and gluconate delays the precipitation and/or growth of ettringite while only borax inhibits the dissolution of ye'elimite. The pH is influenced in a different way as well. The addition of borax results in a significant drop of the pH during the early hydration period, whereas the additions of tartrate and gluconate resulted in its increase. After 7 days, pH of all samples is almost identical with the exception of the gluconate-retarded sample.

All investigated retarders may work efficiently as the set retarding agents since they suppress either the dissolution of ye'elimite and/or slow down the initial formation of ettringite. The impacts of the retarders on the microstructure development and resulting evolution of the mechanical performance is a subject of our further studies. In this paper, the first insights into this subject are presented.

2. Experimental program

The impact of retarders on the performance evolution of two cements was tested: ground CSA type clinker without any additional anhydrite (labelled C) and ground clinker blended with 10 wt.-% of the natural anhydrite (labelled CAH). The same

retarders as in [17], i.e. sodium gluconate (G), sodium-potassium tartrate (T) and borax (B) were tested at a single addition rate of 0.5 % by cement weight. The impact of retarders was evaluated by measuring the evolution of heat of hydration, speed of ultrasonic wave propagation and compressive strength.

2.1. Raw Materials

CSA clinker and natural anhydrite (AH) were used to prepare the cements. The chemical composition as determined by the XRF and the mineralogical composition as determined by the XRD Rietveld analysis are shown in Table 1. The materials were ground using a lab ball mill to D_{90} < 40 µm.

Tab.1: Chemical (left) and mineralogical (right) composition of the materials used determined by the XRF and the XRD-Rietveld analysis, respectively. In weight %.

Oxide	Clinker	AH
SiO_2	17.9	2.31
Al_2O_3	15.30	0.73
TiO_2	0.58	0.02
MnO	0.04	0.00
Fe_2O_3	3.26	0.25
CaO	51.88	38.04
MgO	1.09	1.49
K_2O	0.74	0.17
Na_2O	0.13	0.00
SO_3	6.68	51.93
P_2O_5	0.20	0.02
∑	98.77	98.62

Mineral	Clinker	AH
$C_4A_3\overline{S}$	24.8	
β-C_2S	52.4	
C_4AF	6.6	
C_2F	2.1	
CA	1.2	
Cc (calcite)	1.9	
$K\overline{S}$ (arcanite)	0.5	
$C_2K\overline{S}_3$ (calciolangbeinite)	1.5	
$C\overline{S}$ (anhydrite)	2.2	88.0
Dolomite		7.4
Other	6.8	4.6
∑	100.0	100.0

The retarders used were commercially available analytical-grade chemicals.

2.2. Methods

The impact of the retarders on the hydration kinetics and development of engineering properties of the two cements was investigated using several techniques. All samples were prepared at water-to-cement ratio (w/c) of 0.5. All preparations and investigations were carried out at 20 °C if not stated otherwise.

To investigate the impacts on the early age hydration kinetics, a conduction calorimeter (Thermometric TAM Air) was used to determine the rate of heat release during the first 2 days. 6.0 g of cement was weighed into a flask and the corresponding amount of retarder solution (w/c=0.5) was added and mixed externally for about 1 minute before inserting the sample into the calorimeter.

In parallel, the speed of ultrasonic wave propagation in micro-mortars was continuously measured using Ultrasonic 8-Kanal-Multiplex-Tester IP-8. The micro-mortars were prepared using a specific silica sand (ISS1 norm sand), investigated cements and water in mass ratio of 3:2:1.

Compressive strength development was assessed using micro-mortars with the same composition as used for the ultrasonic measurement. The mortars were mixed using Hobart mixer and the mixing procedure in accordance with EN 196-2. After mixing, 20 mm cubes were moulded and compacted by vibrating. The moulds were then covered with a plastic foil and a glass plate and stored at 20 ºC and relative humidity of 95 %. The samples were demoulded immediately before the testing with the exception of the samples tested at 48 hours, which were demoulded at 24 hours and subsequently stored and 20 ºC and relative humidity of 95 %. The compressive strength was determined using a load rate of 0.4 kN/s.

3. Results and discussion

3.1. Heat of hydration

Heat of hydration development is shown in Figure 3. All samples tested are characterized by an intensive initial dissolution peak which is influenced only slightly by the retarders. Further hydration depends strongly on the retarder type as well as on the cement composition.

Tartrate seems to be the least efficient retarder. In the case of pure clinker, the heat released is only marginally lower than the reference only up to ~2 hours of hydration. Afterwards, the tartrate accelerates the hydration. In the case of CAH-T, the released heat is even higher than the reference up to ~4 hours and the main part of hydration is delayed to 10-20 hours.

Borax, on the other hand, seems to be the most efficient retarder for both cements at early ages. The initial peak as well as subsequent heat release up to 2-3 hours is significantly reduced by borax. This is followed by an intensive hydration characterized by a high, well defined, peak in the calorimetry data at around 3-6 hours. During this time, the total released heat exceeds the references.

Gluconate has only a small impact during the first 6 and 2 hours for C and CAH, respectively. Later on, the hydration is significantly reduced and continues slowly without any distinct peak.

3.2. Speed of ultrasonic wave propagation

The impact of retarders on the ultrasonic speeds during the first 3 hours is given in Figure 4. The initial velocity ranges between 300 and 400 m/s with can be related to a heterogeneous distribution of entrapped air in the samples. In order to account for this effect, all the measurements very normalized to the value measured for the reference sample.

The dormant period of for the reference sample is very short. After about 10 minutes from mixing, the ultrasonic speed starts to increases continuously. Both cements behave similarly. In general, the effect of each retarder is similar for both investigated cements.

The velocity of the samples with tartrate is higher when compared to the both reference samples. This is consistent with macroscopical observations where the tartrate-retarded samples showed a significant stiffening when not mixed. After manual re-mixing, the samples had consistency similar to the borax-containing samples.

Borax retards the evolution of the stiffening, but does not avoid it. Consistently with the calorimetry data, the speed of reference and the borax-retarded samples are close to each other after 3 hours.

The addition of gluconate results in the slowest evolution of the ultrasonic speed.

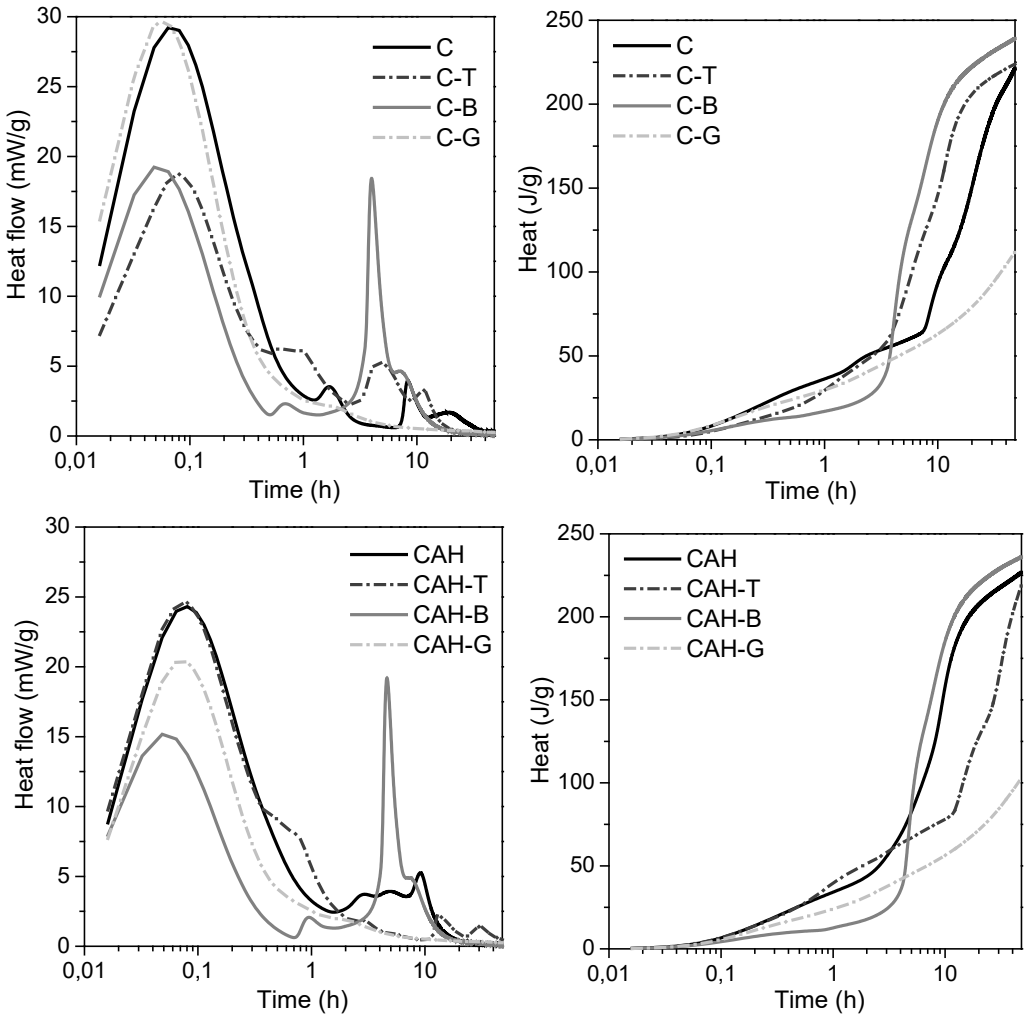


Fig.2: Heat released during the hydration measured by the isothermal calorimetry of pastes. Pure clinker in the top row, cement with 10 % of anhydrite in the bottom row.

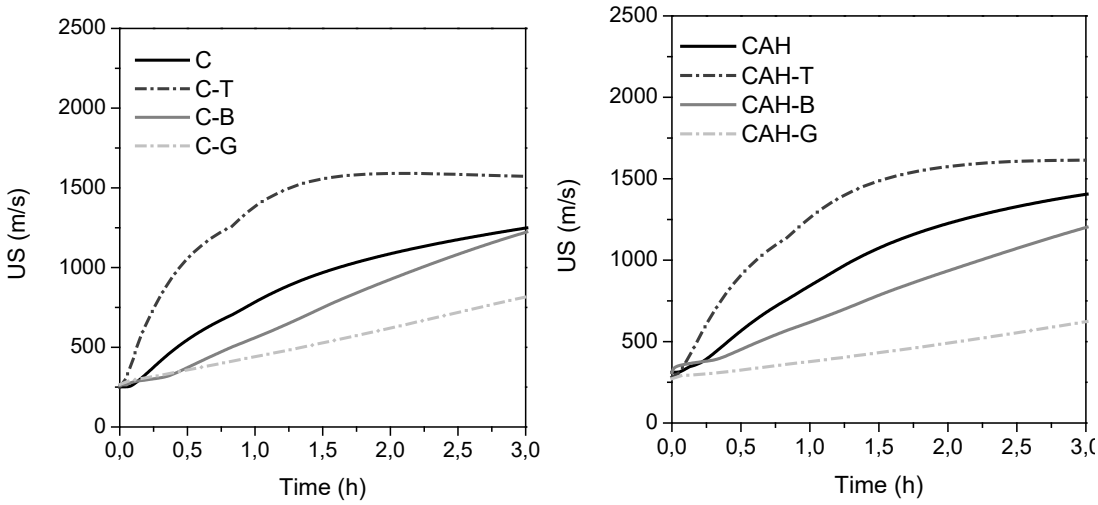


Fig.3: Speed of ultrasonic wave propagation at the early age of hydration.

3.3. Compressive strength

At three hours, the compressive strength could only be measured for sample C. At 4 hours from mixing, both sample C and CAH have measurable compressive strength: 4 MPa and 3 MPa respectively. CSA type cements are characterized by a fast increase of the compressive strength. This is particularly seen in the case of sample containing anhydrite. CAH is characterized by the strength of 15 MPa and 25 MPa at 8 and 16 hours. Finally, the compressive strength increases reaching 22 MPa and 32 MPa at 2 days for C and CAH, respectively.

Tartrate results in a delay in the compressive strength evolution in both investigated systems. In the case of C-T sample, the compressive strength is always lower than that of reference, however faster increase of strength from 16 h results in a small difference at 2 days (2 MPa). In the case of CAH-T sample, a higher compressive strength is registered after 16 h from mixing with water. After 2 days, the sample CAH-T is characterized by the compressive strength of 37 MPa.

Similarly, the addition of borax reduces the initial compressive strength. However, after only 16 h and 6 h for C and CAH respectively, the strength is higher when compared to the reference samples. Borax has positive impact on the later strength particularly on the cement containing addition of anhydrite. At 2 days, CAH-B sample is characterized by strength of 40 MPa at 2 days, i.e. 8 MPa higher than the respective reference.

Addition of gluconate results in a very slow evolution of the compressive strength. Up to 2 days of reaction, the strength is too low to be measured. For this sample the strength was measured at 7 days additionally; 5 and 7 MPa in the case of C-G and CAH-G was measured.

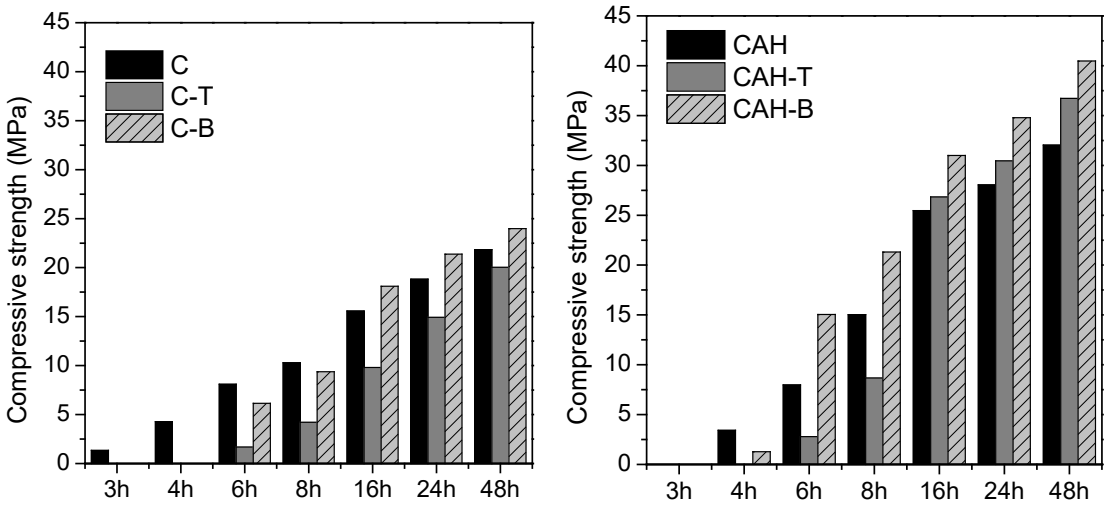


Fig.4: Development of the compressive strength of micro-mortars. The strength of the samples retarded by gluconate is not depicted since it was too low to be measured.

4. Conclusions

CSA type cements represent an interesting and promising alternative to the traditional Portland cements offering attractive engineering properties such as high early strength with reduced CO_2 emissions related to their production.

The fast reaction of CSA type cement often requires the use of a retarder to obtain a sufficient open time. In this paper, we investigate the impact of three retarders – sodium gluconate, sodium/potassium tartrate and borax – on the early age properties of two CSA cements. The results indicate that borax is a suitable retarder that does not have any negative impact on the compressive strength evolution beyond the period of retardation. Its retarding effect is independent of the amount of sulfate added (within the tested range). Impact of retarders on later age properties such as shrinkage or durability will be subject of our further studies.

References

[1] L. Zhang, M. Su and Y. Wang, "Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China," *Advances in Cement Research,* vol. 11, pp. 15-21, 1999.

[2] M. Juenger, F. Winnefeld, J. Provis and J. Ideker, " Advances in alternative cementitious binders," *Cement and Concrete Research,* vol. 41, no. 12, p. 1232–1243, 2011.

[3] F. Glasser and L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions," *Cement and Concrete Research,* vol. 31, p. 1881–1886, 2001.

[4] J. Pera and J. Ambroise, "New applications of calciumsulfoaluminate cement," *Cement and Concrete Research,* vol. 33, no. 3, pp. 371-676, 2003.

[5] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to low CO2 cements," *Cement and Concrete Research,* vol. 34, pp. 1489-1498, 2004.

[6] C. Popescu, M. Muntean and J. Sharp, "Industrial trial prodcution of low energy belite cement," *Cement and Concrete Composites,* vol. 25, pp. 689 - 693, 2003.

[7] F. Winnefeld and B. Lothenbach, "Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling," *Cement and Concrete Research,* vol. 40, p. 1239–1247, 2010.

[8] F. Bullerjahn, M. Zajac M. B. Haha, "CSA raw mix design: Effect on clinker formation and reactivity," *Materil and Structures.*

[9] S. Sahu, J. Havlica, V. Tomková and J. Majling, "Hydration behaviour of sulphoaluminate Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calciumsulphates," *Thermochim. Acta,* vol. 175, pp. 45-52, 1991.

[10] F. Winnefeld and S. Barlag, "Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker," *ZKG INTERNATIONAL,* vol. 12, pp. 42-53, 2009.

[11] L. Zhang and F. Glasser, " Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h," *Advanced Cement Research.,* vol. 14, no. 4, p. 141–155, 2002.

[12] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco and J. Casabonne, "Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement : AetherTM," in *International Congress on the Chemistry of Cement*, Madrid, Spain , 2011.

[13] G. Li, G.Walenta and E. Gartner, "Formation and hydration of lowCO2 cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite," in *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montrea, Canadal, 2007.

[14] L. Zhang and F. Glasser, "Investigation of the microstructure and carbonation of $C\bar{S}\bar{A}$ - based concretes removed fromservice," *Cement and Concrete Research,* vol. 35, no. 12, p. 2252–2260, 205.

[15] K. Quillin, "Performance of belite-sulfoaluminate cements," *Cement and Con crete Research,* vol. 31, pp. 1341 - 1349, 2001.

[16] M. Alesian, I. Pirazzoli, B. Maraviglia and F. Canonico, "NMR and XRD Study on Calcium Sulfoaluminate Cement," *Applied Magnetic Resonance,* vol. 35, no. 1, pp. 33-41 , 2008.

[17] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn and M. Ben Haha, "Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements," Cement and Concrete Research, submitted 2015.

Author:

Jan Skocek jan.skocek@htc-gmbh.com
HeidelbergCement Technology Center GmbH
Rohrbacher Str. 95
69181 Leimen
Germany

Krassimir Garbev, Patrick Ullrich, Biliana Gasharova, Peter Stemmermann

In situ XRD and spectroscopic investigations of the kinetics of formation of α-$Ca_2[HSiO_4](OH)$ under hydrothermal conditions

1. Indroduction

The manufacture of ordinary Portland cement (OPC) contributes with more than 8% to the worldwide CO_2-emissions. Cement is not only the technical material produced in the largest quantities by mankind, but also its demand is steadily increasing leading to a current growth rate of the cement production of 3% annually. Because of the enormous impact on the society there is a great effort to reduce the atmospheric greenhouse gases in relation with the production of hydraulically reactive materials in recent years.

A new type of cementitious material called Celitement has been developed at Karlsruhe Institute of Technology (KIT) [1,2]. Celitement consists of hydraulic calcium-hydrosilicates (h-CHS; C = CaO, S = SiO_2, H = H_2O) as main component. Just like ordinary OPC, h-CHS harden upon reaction with H_2O while forming amorphous calcium-silicate-hydrates (C-S-H phases). The h-CHS are produced in two stages. First a precursor mainly consisting of phases with stoichiometry $mCaO.SiO_2.nH_2O$ with [1<m<3] is synthesized during a hydrothermal process. In a further step the precursor is transformed into hydraulically reactive binding agents by means of a tribochemical activation. A quintessential point of this new technology is the hydrothermal process. The large family of phases with stoichiometry $mCaO.SiO_2.nH_2O$, which includes more than 40 compounds, is summarized as CSH in the following. The CSH-family has been object of broad investigations at KIT. Most members preferentially form under hydrothermal conditions in a very complicated process, which is dominated by nucleation and extreme disequilibrium

In the literature there are only scarce data on *in situ* observation of the formation of certain crystalline members of the CSH-family. Most phases are of interest for the aerated concrete chemistry (11Å tobermorite: $Ca_{4.5}[Si_6O_{16}](OH)\cdot 5H_2O$, xonotlite: $Ca_6[Si_6O_{16}](OH)_2$, gyrolite: $Ca_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8\cdot 14(H_2O)$) [3-6].

On the other hand there are no data available for kinetics and mechanisms of formation of compounds like α-$Ca_2[HSiO_4](OH)$ (α-C_2SH) or C-S-H(I), which are precursors for h-CHS–based novel energetically and CO_2 efficient cements. One of the key issues to further develop these materials is to increase the range of starting materials suitable for their production. In addition to limestone and clay the formation of h-CHS-based binders (“Celitement”) needs compounds with lower C/S ratio. One material meeting these requirements is quartz sand. Therefore, this study focuses on the investigation of the kinetics and mechanisms of formation of α-C_2SH during the hydrothermal process with starting materials quartz sand and $Ca(OH)_2$ by means of *in situ* XRD and IR spectroscopy. On the other hand one of the parameters influencing the reaction kinetics is the solubility of SiO_2. Therefore, additional experiments with highly disperse silica (Aerosil) were also performed. The aim of this study is to make a contribution to the elucidation of the mechanisms and of the kinetics of the formation of the crystalline members of the CSH-family during the hydrothermal process.

2. Experimental program

2.1. Hydrothermal cell for multipurpose in situ investigations

The hydrothermal reaction was followed in a reaction cell developed at Karlsruhe Institute of Technology. It can be used for XRD investigations as well as for studies with vibrational spectroscopy. The cell has a typical reaction volume of 30 μL confined between two sapphire windows and a sapphire spacer. The volume can be additionally adjusted by use of spacers with different thickness. The path length is 1mm (+ 2 x 0.4 mm windows). Sapphire windows (400μm, Korth Kristalle GmbH) are used for XRD studies in transmission and reflection geometry. Diamond windows (400μm, Diamond Materials) are used for IR studies in transmission geometry. The heating is realised by four heating cartridges controlled by four thermocouples connected to a Eurotherm controller 3508.

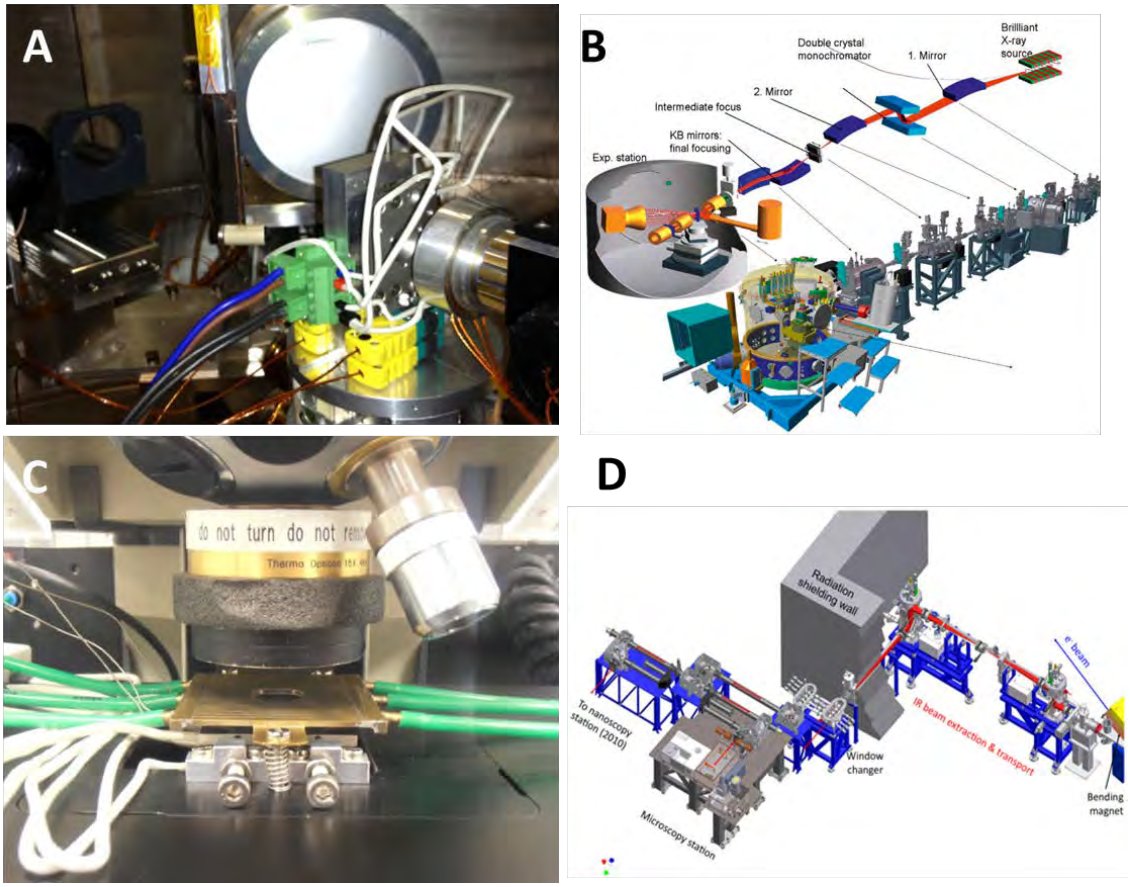


Figure 1: Experimental setups: A) reaction cell mounted on the SUL-X beamline (B). C) Reaction cell mounted on the IRscope II at the IR2 beamline (D).

2.2. XRD Measurements

The XRD measurements were performed on the SUL-X beamline of the ANKA synchrotron radiation facility of KIT (Karlsruhe) in transmission at E = 16 keV with a spot size of 300μm x 150μm. The spot size was determined by a mirror system. The detection was carried out by a CCD detector positioned at a distance of 136 mm from the cell. A picture of the reaction cell in working position and a schematic view of the beamline are shown in Fig. 1(A) and 1(B), respectively. The 2theta range covered by the CCD detector was 3-30° 2theta which corresponds to d = 14 Å - 1.5 Å at 0.77621 Å wavelength. The exact determinations of the wavelengths of the single experiments

were performed by measuring LaB_6 in a capillary positioned in the plane of the reaction cell.

2.2.1. Sample preparation and temperature regime

The cell was filled in a glovebox under N_2 flux in order to avoid carbonation. The starting materials $Ca(OH)_2$ (produced by heating $CaCO_3$ p.a. at 1000°C for 4 hours and quenching in deionised boiled water) and two different sources of SiO_2: 1) quartz sand (94% SiO_2, Friedrich GmbH Quarzsandwerke, BET = 0.7m_2/g) and 2) highly disperse SiO_2 (Aerosil) (BET = 150m^2/g) were mixed in ratio CaO/SiO_2 (C/S) = 2 and pressed as pellet (4 mm diameter).

After determination of the pellet weight, it was placed on the bottom window and inserted in the O-ring together with the sapphire spacer. A mixture of H_2O and 1M NaOH was added (water/solid ratio (W/S) = 2) and after the top window was placed, the closing ring and upper part of the hydrothermal cell were engaged and slowly screwed in order to seal the reactor. After transfer to the beamline the cell position was determined. The temperature program included: 1) heating from room temperature to 200°C within 15min.; 2) an iso-temperature step at 200°C for typical times between 420-600min.; 3) Cooling to 60°C (60min.) with an iso-temperature step at 60°C for additional 30min.; 4) Cooling to room temperature. During all steps XRD measurements were performed at a rate of 3min.

2.2.2. Evaluation of the XRD data.

The 2D diffraction patterns taken with the CCD were transferred in *xy* data via FIT2d software after calibration with LaB_6. The intensity of the powder patterns was additionally corrected by comparison against the monitor signal of the primary beam in order to account for the decay of the synchrotron beam between refillings of the storage ring. Data evaluation of the corrected data was performed with TOPAS v4.2 (Bruker AXS). In order to obtain quantitative results from 200-300 diffractograms per measurement simultaneously a dedicated macro was written which allows for the following output: quantitative phase composition, evolution of the crystal size of certain phases, evolution of the unit cell parameters, FWHM and areas of certain reflections for both, crystalline compounds and nanocrystalline C-S-H phase.

2.3. Infrared Measurements

The reaction cell has been also designed for use with an IRscope II microscope (Bruker Optics, Ettlingen, Germany) in transmission at the IR2 beamline of the ANKA synchrotron facility, Karlsruhe, Germany. For this purpose it has been equipped with a thermal shield, cooled by a N_2-stream, to protect the objective lens of the microscope from overheating (Fig. 1C and 1D). Spectra in the range 650–7000 cm^{-1} (spectral resolution 4 cm^{-1}) were acquired with an IFS 66v/S spectrometer coupled to an IRscope II microscope. The measurements were performed in transmitted-light mode using Schwarzschild objectives (15X, 0.4 N.A.) and MCT detector.

3. Results and discussion

3.1 *in situ* XRD

There are several approaches to evaluate the XRD data from a hydrothermal synthesis run. In the following a thorough investigation of the kinetics of the hydrothermal synthesis using quartz sand will be presented. For this purpose particular reflections of the participating phases (starting materials and products) will be considered. The development of their characteristic features including intensity, area and FWHM as a function of time at 200°C and saturated steam pressure is presented in Fig. 2.

Formation of α-C_2SH is first observed by appearing of reflections (122) and (002) after 20min. At the same time formation of new C-S-H phase (recognizable at its (110) reflection, not shown in Fig. 2) also takes place but at a very slow rate. Very quick dissolution of both $Ca(OH)_2$ and quartz is observed. Figure 2A presents the development of the FWHM, net area and intensity of reflection (001) for $Ca(OH)_2$ (CH). Upon raising the T° to 200°C ordering along [001] takes place shown by the decrease of the FWHM. The strong decrease of the area and intensity in the following 20 min. shows rapid dissolution followed by moderate dissolution in the range 30 min. – 240 min. The FWHM does not show significant change. The region between 240-280 min. shows once again very rapid dissolution, which further decelerates in the range 280-420 min. The latter is accompanied by an increase of the FWHM. Lowering of the T° from 200°C to 60°C leads to further decrease of the area and intensity of the (001) reflection and increase of the FWHM. The reflection (101) of quartz (Fig 2C) shows complex behavior with increasing its area and intensity upon heating to 200°C (probably due to crystal enlargement and recrystallization of amorphization caused by quartz milling) followed by rapid decrease in the range 20-60 min. A moderate dissolution follows (60-200min.) with subsequent increased dissolution rate (200-240 min.). After 4 hours no quartz reflections are detectable.

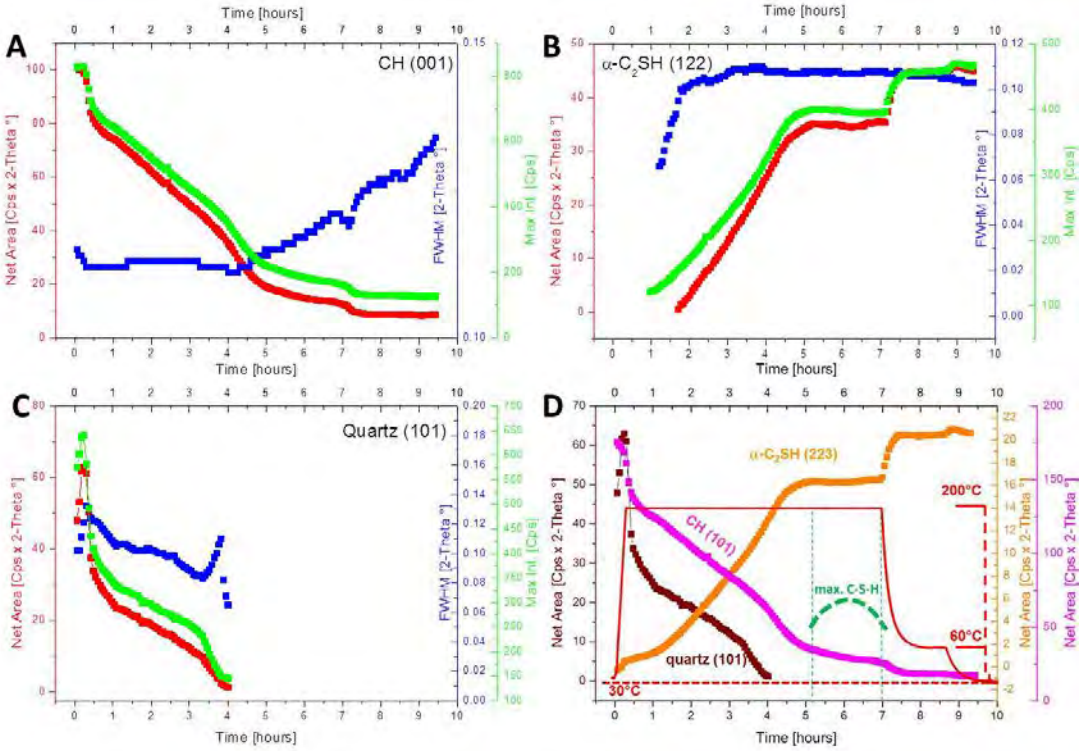


Figure 2: Development of the reflection characteristics (FWHM, net area and intensity) of (001) of $Ca(OH)_2$ (CH)(A); (122) of α-C_2SH (B); (101) of quartz (C) as function of the reaction time and temperature. The net areas of the reflections (223) α-C_2SH, (101) $Ca(OH)_2$ and (101) quartz are compared in (D). The temperature profile of the experiment is shown in (D). Dashed line in D indicates the maximum formation of C-S-H (not scaled)

Figures 2B and 2D show the development of reflections (122) and (223) of α-C_2SH during the experiment. A rapid formation is observed within 20-30 min. after beginning (Fig. 2D) followed by a slow increase of the peak area in the range 30-70min. Quick further formation of α-C_2SH takes place between 70-200 min. followed by an even

more accelerated area and intensity increase in the range 200-270 min. Between 270-420 min. a plateau regarding peak area, intensity and FWHM of the α-C_2SH reflections is observed. In the same range a maximum of formation of additional nanocrystalline C-S-H phase is reached (Fig. 2D).
The presence of C-S-H phase is due to the higher dissolution rate of quartz compared to that of $Ca(OH)_2$ which leads to enrichment of SiO_2. Upon cooling from 200° to 60°C, an increase of area and intensity and decrease of the FWHM of the α-C_2SH reflections is seen. One explanation for this behavior is possibly the increased stability of α-C_2SH at temperatures lower than 200°C under hydrothermal conditions. In this case the role of the Debye-Waller factor must be also taken upon consideration.
Figure 3 shows a comparison of the powder patterns obtained during syntheses with quartz sand and Aerosil, respectively on the one hand and the development of the quantitative phase composition of the samples on the other hand. In addition, the development of the area of the broad reflections typical for nanocrystalline C-S-H (110 and 020, *Imm2* subcell according to [7]) is also shown. Whereas the results for the sample with quartz sand are very similar to those just described, the synthesis with Aerosil shows a completely different behavior. In this case a very quick formation of C-S-H phase in early stages is observed. It could be assumed that this takes place also at room temperature after the contact with H_2O during the sample preparation and closing of the reaction cell.

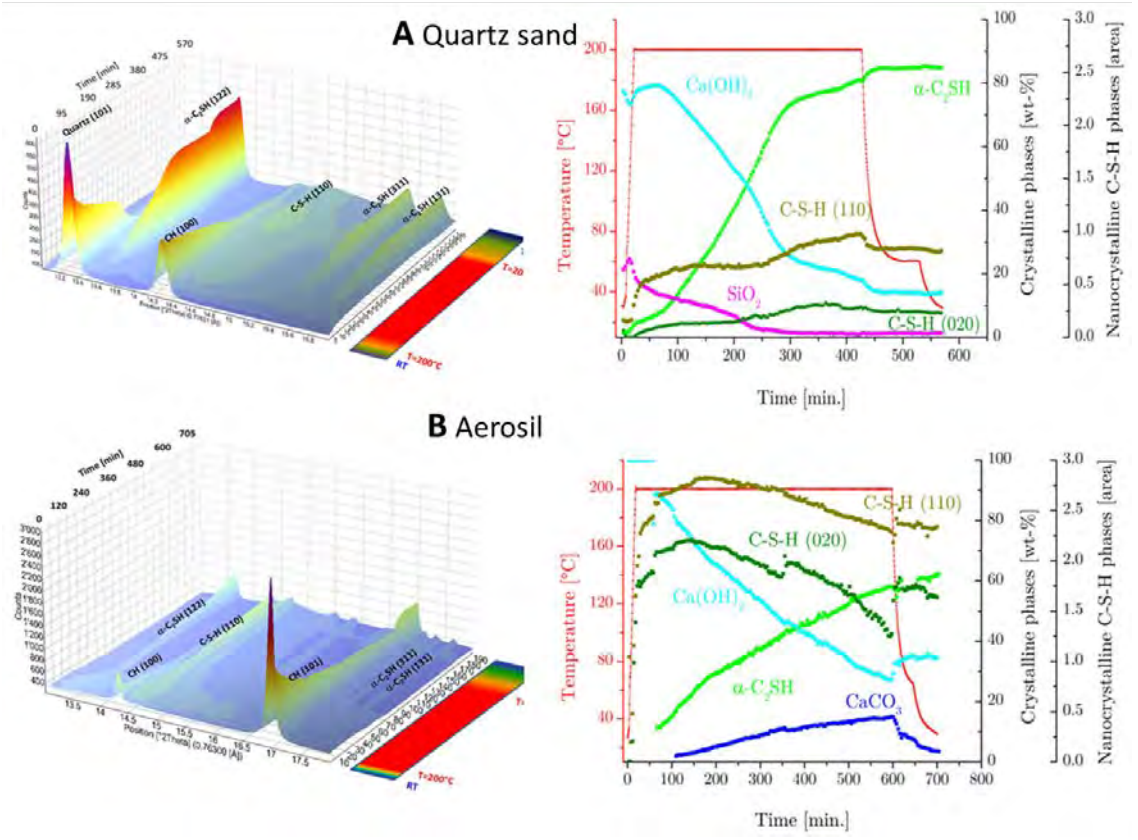


Figure 3: In situ XRD patterns of the hydrothermal reaction (200°C, 16 bar) of the starting materials $Ca(OH)_2$ and SiO_2 (quartz sand) (A) and $Ca(OH)_2$ and SiO_2 (Aerosil) (B) as a function of reaction time and temperature. On the right hand side the corresponding development of the phase compositions and the peak areas for the C-S-H phase is shown. Dotted line: temperature profile.

A maximum of the formation of C-S-H is reached after 150-200 min at 200°C. This is followed by continuous diminishing of the area of the 110 peak of C-S-H which points to uniform dissolution. After about 60 min. α-C_2SH starts to be detectable by XRD. Up to 200 min. it crystalizes rapidly. After this point the crystallization becomes a bit slower but remains steady linear up to the end of the experiment. Calcium hydroxide dissolves with increased rate up to 200 min. which gets slightly lower but continuous beyond this reaction time. Portlandite was not depleted until the end of the experiment. In both experiments there is a clear inverse relationship between portlandite and α-C_2SH. In addition, it can be concluded that the formation of the α-C_2SH is inhibited by formation of C-S-H at later stages. In the case of Aerosil the dissolution of C-S-H and $Ca(OH)_2$ works like nutrient for further crystallization of α-C_2SH. The increasing formation of calcite shows that carbonation was not prevented. Using Aerosil it is impossible to observe any trends in the dissolution of SiO_2 directly by XRD. The rapid C-S-H formation though gives some indirect indications for the higher dissolution rate of Aerosil with respect to quartz. On cooling from 200° to 60°C both experiments show some opposite trends.

Whereas in the case of quartz there is increased formation of α-C_2SH accompanied by dissolution of $Ca(OH)_2$ and C-S-H phase, in the case of Aerosil some increased formation of C-S-H and portlandite is observed.

3.2. *In situ* IR Spectroscopy

3.2.1. Quartz as SiO_2 source

The *in situ* IR spectroscopy of a hydrothermal process in transmission is a very challenging task. At room temperature, spectra are saturated due to increased IR absorption of liquid water and the limiting factor of the thickness of the pellet which must be well below 100 μm. The spectra are dominated by the bending and stretching modes of H_2O. As soon as steam is formed in the course of the increasing of temperature, the absorption becomes lower and the bands typical for $Ca(OH)_2$ are discernible (ν_1OH at 3645 cm^{-1}). α-C_2SH is recognizable by its (ν_1OH at 3535 cm^{-1} and δ (OH,Si) at 1270 cm^{-1}. It must be taken into account that due to thermal expansion the most of the bands (mainly OH) are shifted toward lower frequencies by 5-15 cm^{-1}.

Figure 4 shows the IR spectra obtained as a function of time at two different positions of the sample pellet. They show completely different development of the phase composition in the course of the hydrothermal treatment. The spectra recorded on Pos. 4 show an intensity decrease of bands in the range 1030-1100 cm^{-1} (related to the asymmetric stretching mode of the Si-O-Si), which can be interpreted as dissolution of quartz. In the course of the synthesis experiment, two new bands appear at 925 and 973 cm^{-1} which could be assigned to the asymmetric stretching vibrations of Si-O-Si bonds $<Q^2>$ in silicate chains, related to the growth of C-S-H. No formation of α-C_2SH until the end of the experiment is observed. The spectra recorded at position 10 show in contrast formation of α-C_2SH only after 35 minutes at 200°C. The growth of α-C_2SH could be followed by the bands at 1270 and 2435 cm^{-1} (respectively assigned to δ-OH-(Si) and the OH stretching of hydroxyl involved in strong H-bonding). An interesting observation is the splitting of the band at 1270 cm^{-1} in several peaks (1257 to 1285 cm^{-1}) after 2.5 hours at 200°C. This phenomenon is not observed at room temperature and points to different strength of the H-bonding system and possible ordering accompanied by symmetry reduction under hydrothermal conditions. In this case, the band intensities of α-C_2SH increase constantly until the end of the experiment. The band at 1645 cm^{-1} corresponding to the H_2O bending remains stable throughout the whole duration of the experiment pointing to the availability of liquid water along steam

inside the hydrothermal cell. Some carbonation process can be also observed by the appearance of the band at ~1450 cm^{-1}.

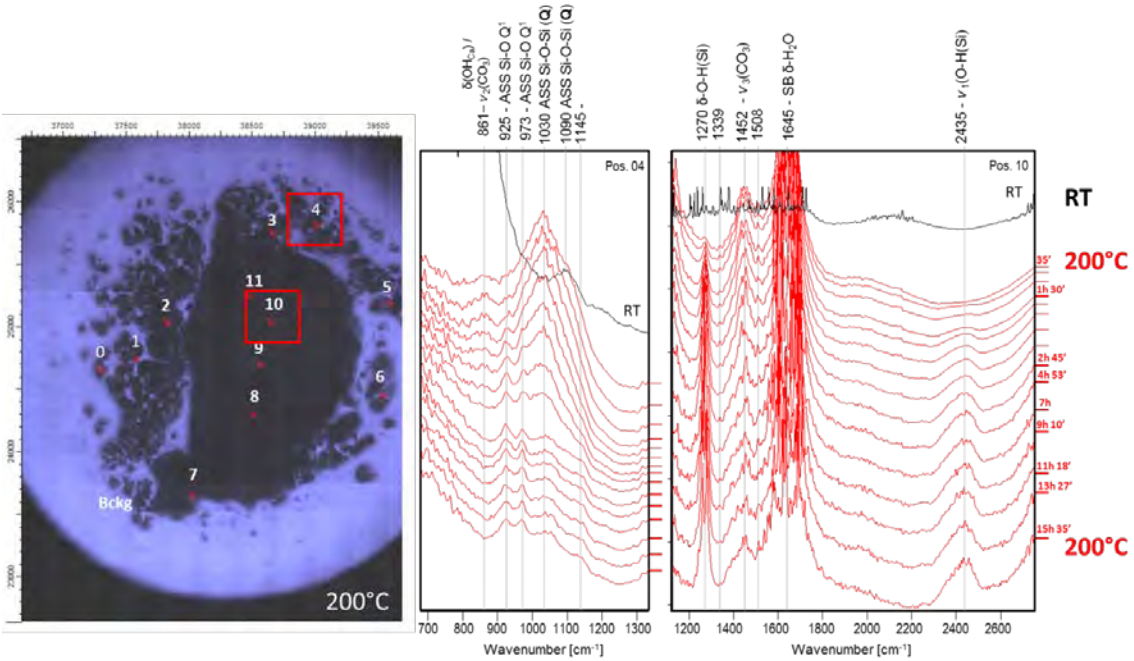


Figure 4: *In situ* IR of hydrothermal experiment with quartz. Left: microscopic picture of the pellet with measurement points. Right: Spectra recorded at Pos. 4 and Pos. 10.

3.2.2- Aerosil as SiO_2 source

Figure 5 shows the IR spectra obtained at two positions (Pos. 0 and Pos. 7) of the pellet during synthesis experiment with highly disperse SiO_2 (Aerosil) used as a SiO_2 source. In this case, there is no formation of α-C_2SH.

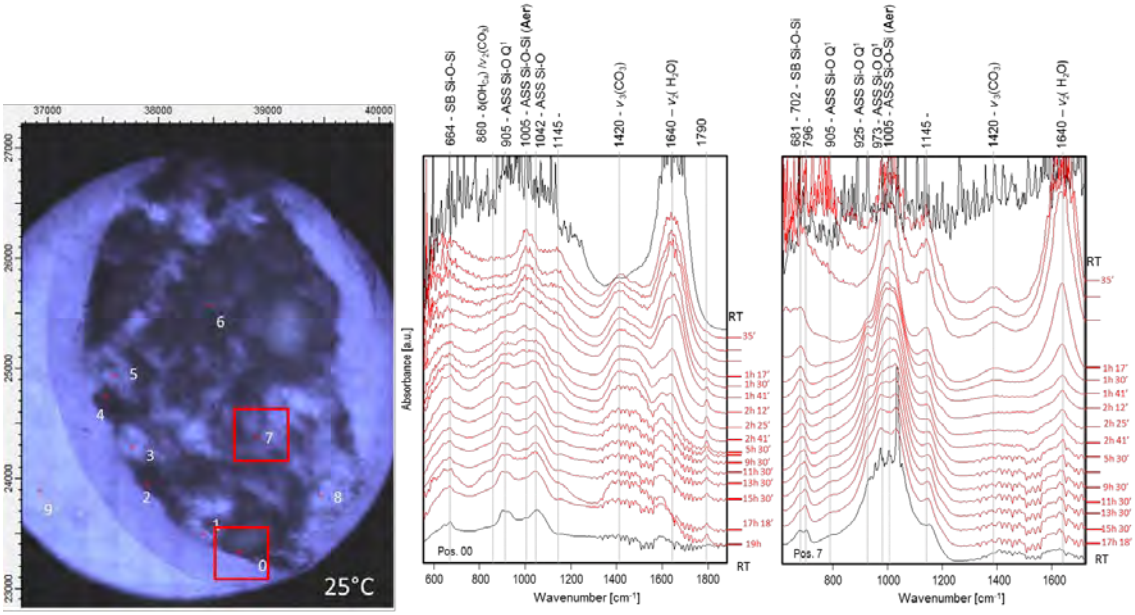


Figure 5: *In situ* IR of hydrothermal experiment with Aerosil. Left: microscopic picture of the pellet with measurement points. Right: Spectra recorded at Pos. 0 and Pos. 7.

On the other hand, the formation of nanocrystalline C-S-H is clearly manifested by the appearance of new bands at 905 and 1030 cm^{-1}. The band at 1145 cm^{-1} corresponding to highly disperse silica in contrast disappears in the course of the hydrothermal treatment at Pos. 0.

4. Conclusions

The in situ experiments provide essential details about the dissolution-precipitation behaviour of the components in the system $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ as a function of time and temperature under hydrothermal conditions. The SiO_2 source influences strongly the reaction kinetics. Quartz favors a rapid nucleation of $\alpha\text{-}C_2SH$ followed by partial dissolution and subsequent recrystallization. Differences in the dissolution rate of $Ca(OH)_2$ and quartz lead to local disequilibrium and to formation of nanocrystalline C-S-H phase at later stages. Highly disperse SiO_2 leads to initial formation of C-S-H. The C-S-H acts as a diffusion barrier which leads to a slower $\alpha\text{-}C_2SH$ growth rate, resulting in uniform larger crystals. IR in situ experiments allow monitoring of the dissolution of the X-ray amorphous highly disperse silica.
Further, the IR spectra of $\alpha\text{-}C_2SH$ show splitting of the bands related to the strong H-bonds which suggest ordering of the hydrogen positions under hydrothermal conditions. Therefore, an existence of a polymorphic modification of $\alpha\text{-}C_2SH$ with symmetry lower than orthorhombic could be presumed.

References

[1] Beuchle G., Garbev K., Schweike U., Stemmermann P., Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff, Patents DE 10 2007 035 258 B3 (20.11.2008), DE 10 2007 035 259 B3 (13.11.2008), DE 10 2007 035 257 B3 (13.11.2008)
[2] Stemmermann P., Schweike U., Garbev K., Beuchle G., Möller H., 2010. Celitement - a sustainable prospect for the cement industry. *Cement International*, 8, **5** 52-**5** 66
[3] Bernstein S., Fehr K.T., 2012. The formation of 1.13 nm tobermorite under hydrothermal conditions: 1. The influence of quartz grain size within the system $CaO–SiO_2–D_2O$, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 58 84–91.
[4] Kikuma J., Tsunashima M., Ishikawa T., Matsuno S., Ogawa A., Matsui K., Sato M., 2010. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction of Tobermorite Formation Process Under Autoclave Condition, *J. Am. Ceram. Soc*., 93 [9] 2667–2674 (2010).
[5] Kikuma J., Tsunashima M., Ishikawa T., Matsuno S., Ogawa A., Matsui K., Sato M., 2011. *In situ* time-resolved X-ray diffraction of tobermorite synthesis process under hydrothermal condition", IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering* 18 doi:10.1088/1757-899X/18/2/022017
[6] Matsui K., Kikuma J., Tsunashima M., Ishikawa T., Matsuno S., Ogawa A., Matsui K., Sato M., 2011. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition", *Cement and Concrete Research* 41 510–519.
[7] Garbev K., Beuchle G., Bornefeld M., Black L, Stemmermann P., 2008. Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: Synchrotron-based X-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [9] 3005-3014.

Autors:

Dr. Krassimir Garbev krassimir.garbev@kit.edu
Karlsruhe Institute of Technology (CN). Institute for Technical Chemistry
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Irbe, L.; Urbonas L.; Heinz, D.

Aktivierung von Steinkohlenflugaschen

Einleitung

Der Einsatz von der Steinkohleflugasche (SFA) als ein Betonbestandteil zeichnet sich durch eine Reihe verbesserter Betoneigenschaften in Bezug auf die Verarbeitbarkeit, Dauerhaftigkeit und v. a. eine positive Ökobilanz durch die Reduzierung des Klinkeranteils im Bindemittel aus. Auf der anderen Seite führt die spät einsetzende puzzolanische Reaktion in den flugaschehaltigen Bindemitteln zu niedrigeren Frühfestigkeiten, was die Verwendung von der SFA eingrenzt. Eine Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit der flugaschehaltigen Zemente und Bindemittelgemische zu erhöhen, besteht in der Aktivierung der eingesetzten SFA durch ihre chemische und/oder mechanische Vorbehandlung.
Das Ziel dieser Arbeit ist das Erreichen einer Steigerung der Frühfestigkeiten in den flugaschehaltigen Bindemitteln durch eine Kombination von chemischer und mechanischer Vorbehandlung der SFA. Diese Vorbehandlung erfolgte durch Zugabe verschiedener alkalireicher Additive sowie Triethanolamin (TEA) und Mahlung in einer Scheibenschwingmühle. Um die Wirkung der Vorbehandlung zu bewerten wurden die Festigkeiten von Mörteln mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA mit und ohne Aktivierungsmaßnamen bestimmt. Die thermochemischen Vorgänge während der Hydratation entsprechender Zementleime wurden mittels Wärmeflusskalorimetrie erfasst.

Experimentelle Durchführung

Materialien
Für die Untersuchungen wurden ein CEM I 42,5 R und eine SFA verwendet (s. Tabelle 1). Als Alkaliadditive wurden NaOH, bzw. $NaSO_4$ in Kombination mit Triethanolamin eingesetzt.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe.

	CEM I 42,5 R	**Flugasche**
GV	2,6	4,5
Na_2O	0,1	0,4
K_2O	0,8	2,0
CaO	64,2	4,6
MgO	2,2	1,3
Fe_2O_3	3,1	8,1
Al_2O_3	4,7	24,3
SiO_2	19,5	53,1
SO_3	2,6	0,4
TiO_2	0,2	1,2

Bei der Festlegung der Additiv-Mengen (s. Tabelle 2) wurden folgende Vorgaben berücksichtigt: Na_2O-Äq. < 1,2 M.-%, und SO_3-Gehalt < 4,0 M.-%.

Tabelle 2. Probenbezeichnung sowie eine Übersicht über die Art und Menge der Additive. Die prozentualen Additivangaben beziehen sich auf den Flugascheanteil in der jeweiligen Mischung.

Probenname 50% CEM I+50% SFA	**Mahlung**	**Additive [M.-%]**			
		TEA	**Na_2SO_4**	**NaOH**	**H_2O_{deion}**
CF_Ref	keine	0	0	0	0
CFTN		0,02	0	1,0	1,0
CF12	12 s in der Scheiben-schwingmühle	0	0	0	0
CFT12		0,02	0	0	1,0
CFTN12		0,02	0	1,0	1,0
CFTS12		0,02	1,81	0	1,0

Versuchsablauf

Die experimentelle Abfolge wurde nach dem Schema, welches in der Abbildung 1 dargestellt ist, durchgeführt. Die Wahl der Mahldauer von 12 Sekunden in der Scheibenschwingmühle basierte auf den Erfahrungswerten aus den früheren Studien am cbm zur mechano-chemischen Aktivierung [1].

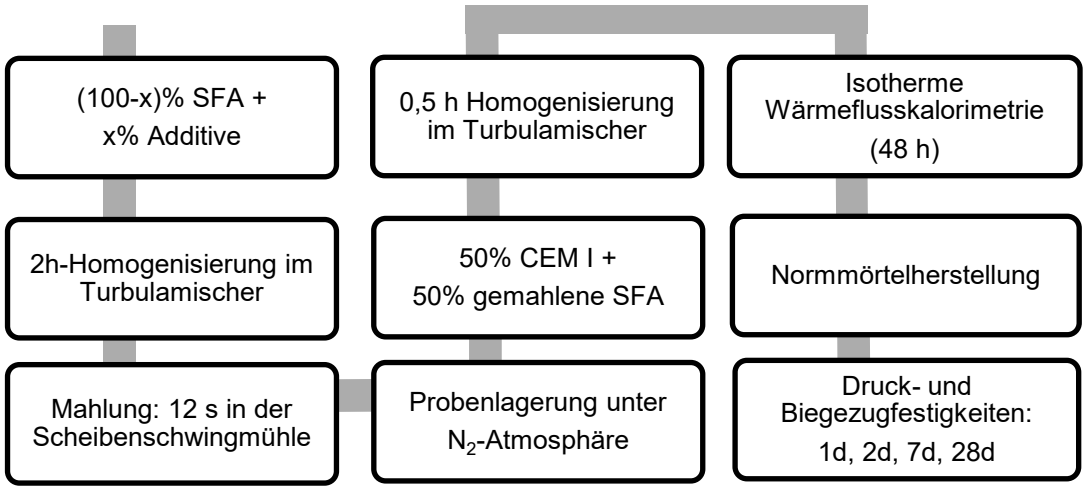


Abbildung 1. Schematischer Ablauf der experimentellen Durchführung.

Der Wärmefluss während des Hydratationsvorganges wurde mit einem 8-Kanal-Mikrokalorimeter *TAM Air* der Fa. *TA Instruments* bei 20 °C aufgezeichnet. Für die Referenzkanäle des Wärmeflusskalorimeters wurde Glycerin in statischen Ampullen verwendet. Seine Einwaage wurde an die Wärmekapazität der Proben angepasst. Der Mischvorgang erfolgte innerhalb der Admix-Ampullen mit einem w/b-Wert von 0,6.

Zur Prüfung der Druck- und Biegezugfestigkeiten wurden Mörtelprismen in Anlehnung an die DIN EN 196-1 mit folgender Rezeptur hergestellt: Zement 225 g, Flugasche 225 g, CEN-Normsand 1350 g, Wasser 225 g. Die Festigkeiten wurden nach 1 d, 2 d,

7 d und 28 d geprüft. Nach der Herstellung lagerten die Proben, abgedeckt mit einer Glasplatte, bei 20 °C und > 90 % r. F. für 24 h in einem Klimaschrank. Die anschließende Lagerung bis zum Prüftermin erfolgte unter Wasser bei 20 °C.

Ergebnisse

Wärmeflusskalorimetrie

Die Messungen mittels der isothermen Wärmeflusskalorimetrie wurden im zeitlichen Bereich von 48 h aufgenommen mit dem Ziel, wärmeenergetische Prozesse während der frühen und mittelfristig ablaufenden Hydratation zu verfolgen. Die hier aufgezeichneten Daten umfassen vier Perioden, welche wie folgt klassifiziert werden: Initialperiode (I), dormante Periode (II), Accelerationsphase der Hauptperiode (III) und Decelerationsphase der Hauptperiode (IV). Eine z. T. auftretende Überlappung o. e. Bereiche in den geplotteten Messkurven erschwert die Datenauswertung. Mit Hilfe einer numerischen Bestimmung relevanter Messpunkte in den Wärmeflusskurven einzelner Proben, wie sie an einem Beispiel in der Abbildung 2 dargestellt ist, wird eine objektivere Auswertung und eine weitaus bessere Vergleichbarkeit der Daten untereinander ermöglicht. Zudem lassen sich die auf diese Weise ermittelten Werte mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden, wie z.B. den Druckfestigkeiten, korrelieren.

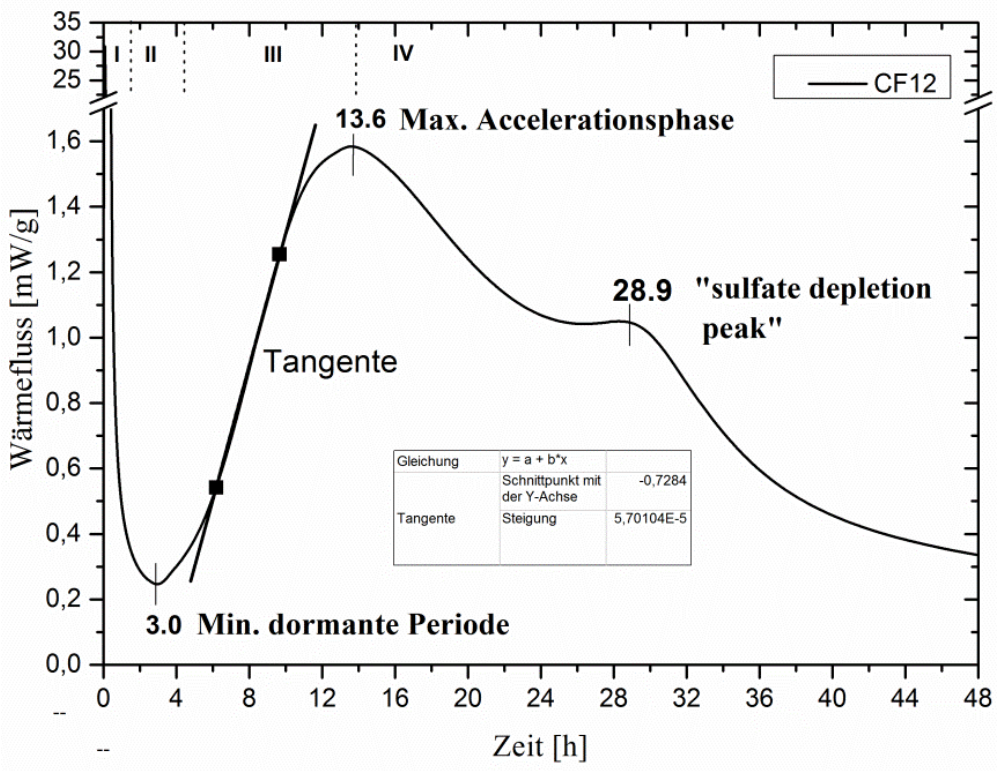


Abbildung 2. Auswertung der Wärmefluss-Kurve am Beispiel der Probe CF12. I: Initialperiode; II: dormante Periode; III: Accelerationsphase der Hauptperiode; IV: Decelerationsphase der Hauptperiode.

Beim Vergleich numerischer Wärmeflussdaten (s. Tabelle 3) fällt als Erstes eine verlängerte dormante Periode in den mit TEA versetzten Proben auf. Die größte

zeitliche Verlängerung mit über 30% ist bei der CFT12 zu beobachten. Der Zusatz von Alkalien scheint wiederum der Verzögerung der Hauptperiode durch die Zugabe von Triethalolamin entgegenzuwirken.
Die Accelerationsphase stellt einen weiteren wichtigen Aspekt der Datenauswertung dar, da die festigkeitsbildende Silikatreaktion hier ihr lokales Wärmeflussmaximum erreicht. Aus der Steigung lässt sich die Hydratationsgeschwindigkeit der Silikatreaktion während der Accelerationsphase ableiten. Somit können die höchsten Hydratationsgeschwindigkeiten bei den alkaliversetzten Proben (CFTN12 und CFTS12) festgestellt werden. Allgemein zeigen jedoch alle vorbehandelte Proben eine höhere Steigung, als die der Referenzprobe (CF Ref).

Tabelle 3. Zusammenfassung der Auswertung wärmeflusskalorimetrischer Daten

Proben	dormante Phase	Accelerationsphase		sulfate depletion peak	Gesamtwärme	
	Min. [h]	Max. [h]	Steigung [(µW/g)/h]	Max. [h]	n. 24 h [J/g]	n. 48 h [J/g]
CF Ref	3,4	13,6	185	32,8	100,0	157,0
CF12	3,0	13,6	205	28,9	106,2	164,5
CFT12	5,1	15,6	238	23,3	110,0	166,6
CFTN12	4,1	13,5	298	19,8	124,3	173,5
CFTS12	4,1	14,0	286	20,5	120,0	170,9

Alle aufgezeichneten Wärmeflusskurven weisen eine Schulter in der Abklingphase der Hauptperiode auf, welche in der Literatur [2, 3] oft als der sogenannte „sulfate depletion peak“ beschrieben wird. Das Auftreten der Schulter korreliert mit dem Verbrauch des Sulfatträgers zu diesem Zeitpunkt und wird der Aluminatreaktion zugeordnet. Über eine konkret ablaufende Reaktion während dieser Phase gibt es jedoch unterschiedliche Standpunkte. Einige Literaturquellen [4, 5] geben in diesem Fall die Bildung von Monosulfat an, andere wiederum ordnen die Reaktion einer verstärkten Ettringitbildung zu [6].
Der Beginn der o. g. Reaktion lässt sich wegen der Peaküberlagerung mit der Silikatreaktion nicht genau definieren. Beim Vergleich der Reaktionsmaxima aller Proben fällt jedoch eine breite Datenstreuung auf. Der maximale Peakversatz von ca. 13 h ist zwischen den Proben CFTN12 und CF zu finden (s.Tabelle 3). Mit etwa 33 h Hydratationszeit dauert das Erreichen des Maximums bei der Referenzprobe am längsten. Die Mahlung versetzt das Reaktionsmaximum um 4 h in Richtung früherer Hydratationszeiten. Der Zusatz von TEA- und Alkali-Additiven scheint diesen Effekt zu verstärken.
Bezüglich der Gesamtwärme ist ein ähnlicher Trend zu beobachten: verglichen mit der Referenzprobe bewirkt die Mahlung einen Anstieg der Hydratationswärme (vgl. CF12 mit CF Ref). Das hinzugefügte TEA bewirkt in Kombination mit Mahlung einen weiteren Anstieg, wobei die höchsten Werte in den Proben mit Alkaliadditiven erreicht werden.

Druck- und Biegezugfestigkeiten

Aus der Gegenüberstellung der Druckfestigkeitswerte hinsichtlich der Hydratationszeit und der Aktivierungsart wird als Erstes eine allgemeine Zunahme der Druckfestigkeiten in den vorbehandelten Proben im Vergleich zu der Referenzprobe ersichtlich (s. Tabelle 4). Der Zusatz von TEA zu der Flugasche in Kombination mit der Mahlung in der Scheibenschwingmühle bewirkt einen Anstieg der Frühfestigkeiten. Eine zusätzliche Alkalienzugabe zu den CFT-Mischungen im Rahmen der mechano-chemischen Aktivierung ruft einen weiteren Anstieg der Frühfestigkeiten hervor, v. a. in den Proben mit NaOH-Zusatz (CFTN12). Im Verlauf der Hydratationszeit wird die Zunahme der Druckfestigkeiten schwächer. Nach 28 d gleichen sich die Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung unterschiedlich stark an die Referenzwerte an. Im Fall der Biegezugfestigkeiten liegen die 28d-Werte sogar leicht unter dem Referenzwert.

Tabelle 4. Übersicht der Druck- und Biegezugfestigkeitswerte sowie ihrer Standardabweichungen in den untersuchten Proben. DF: Druckfestigkeit; BZ: Biegezugfestigkeit; n. b.: nicht bestimmt

Proben	1d		2d		7d		28d	
	DF	BZ	DF	BZ	DF	BZ	DF	BZ
	N/mm²		N/mm²		N/mm²		N/mm²	
CF Ref	5,2±0,2	1,4±0,1	11,6±0,2	2,5±0,1	22,9±0,4	4,3±0,3	38,2±1,0	6,9±0,2
CF12	4,9±0,1	1,2±0,1	11,9±0,2	2,6±0,1	23,8±0,8	4,5±0,2	38,8±1,1	6,8±0,3
CFT12	6,4±0,2	1,7±0,1	13,9±0,4	3,2±0,1	26,6±0,4	4,9±0,1	39,7±0,6	6,2±0,3
CFTN12	8,9±0,2	2,4±0,1	16,9±0,3	3,9±0,3	28,3±0,5	5,4±0	40,5±0,9	6,7±0,2
CFTS12	7,7±0,2	2,4±0,1	16,3±0,3	3,5±0,1	26,0±0,6	4,9±0,2	40,3±0,5	6,7±0,2
CFTN	7,7±0,2	2,1±0	14,0±0,3	3,2±0,1	25,2±0,4	4,9±0,1	n. b.	n. b.

Aus der Korrelation der Druckfestigkeitswerte untereinander geht ein deutlich steigender Trend der 1d- vs. 2d-Druckfestigkeiten hervor (s. Abbildung 3). Damit wird die höchste Reaktivität der vorbehandelten Flugaschen in den ersten zwei Tagen beobachtet.

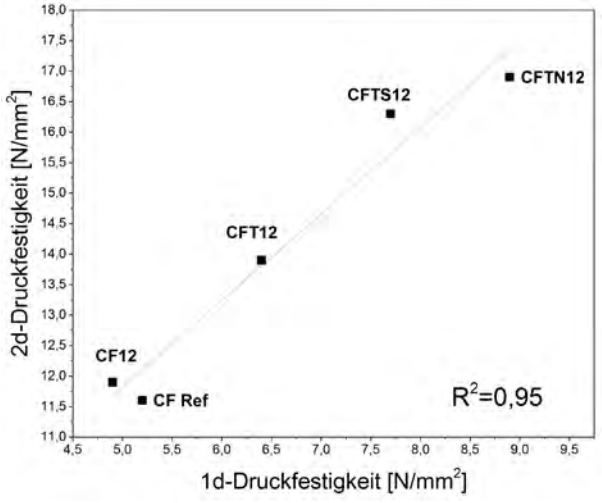


Abbildung 3. Korrelation zwischen 1d- und 2d-Druckfestigkeiten.

Die Gegenüberstellung der 1d-, bzw. 2d-Druckfestigkeiten hinsichtlich der Gesamtwärme (s. Abbildung 4) lässt eine annähernd lineare Korrelation erkennen, was auf eine enge Kopplung zwischen der Ausbildung der Frühfestigkeiten und den durch die Aktivierung induzierten thermochemischen Prozessen hinweist.

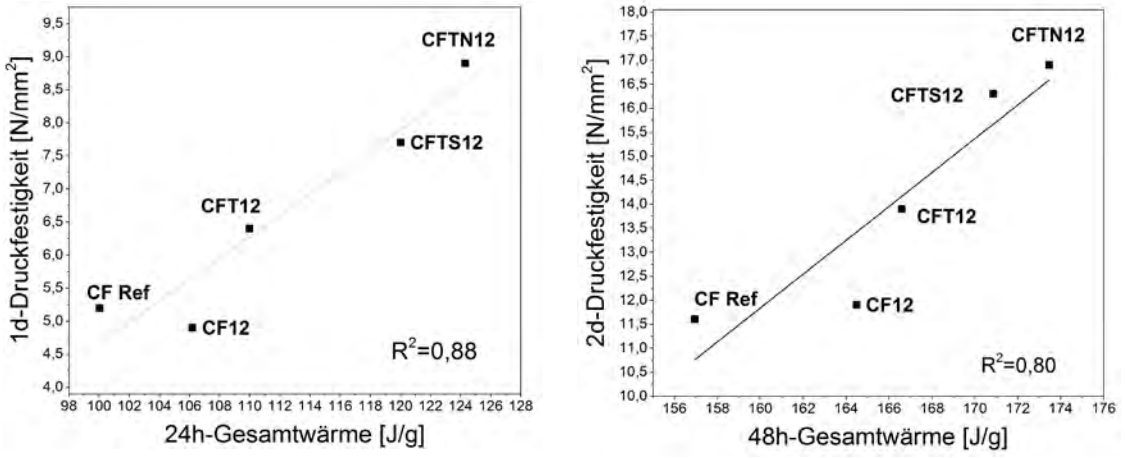


Abbildung 4. Korrelation zwischen der 24h-, bzw. 48h-Gesamtwärme mit den 1d-, bzw. 2d-Druckfestigkeiten.

Die Aktivierung der Flugasche im Rahmen des durchgeführten Untersuchungsprogramms besteht aus zwei wesentlichen Komponenten: der chemischen durch die Zugabe der Additive und der mechanischen durch die Mahlungen in der Scheibenschwingmühle. Dabei ist die Signifikanz beider Einzelkomponenten in Bezug auf die Steigerung der Frühfestigkeiten von besonderem Interesse. Um dieser Frage nachzugehen wurde ein Normmörtel (CFTN) mit der gleichen Zusammensetzung wie die Probe CFTN12, jedoch ohne den Mahlenergieeintrag, hergestellt und die jeweiligen Druck- und Biegezugfestigkeiten nach 1 d, 2 d und 7 d bestimmt (s. Tabelle 4).
Die druckfestigkeitssteigernden Beiträge der mechanischen Komponente lassen sich folgenderweise berechnen:

$$Beitrag\ Mahlung = \frac{\left(1-\frac{B}{A}\right)}{\left(1-\frac{B}{A}\right)+\left(1-\frac{R}{B}\right)} \cdot 100\%, \quad \text{.....Gl. 1}$$

mit
R = Druckfestigkeiten der Referenzprobe (nicht-gemahlen, additivfrei),
A = Druckfestigkeiten der gemahlenen Probe mit Additivzugabe,
B= Druckfestigkeiten der nicht-gemahlenen Probe mit Additivzugabe.

Analog werden die druckfestigkeitssteigernden Beiträge der chemischen Komponente berechnet:

$$Beitrag\ Additive = \frac{\left(1-\frac{R}{B}\right)}{\left(1-\frac{B}{A}\right)+\left(1-\frac{R}{B}\right)} \cdot 100\% \text{ , ……..……..……Gl. 2}$$

Ausgehend von den Gleichungen 1 und 2 lässt sich ein höherer Beitrag der Additive, welcher sich auf 70% beläuft (s. Abbildung 5), bei den 1d-Werten ermitteln. Mit zunehmendem Hydratationsalter gleichen sich die Beiträge beider Komponenten an.

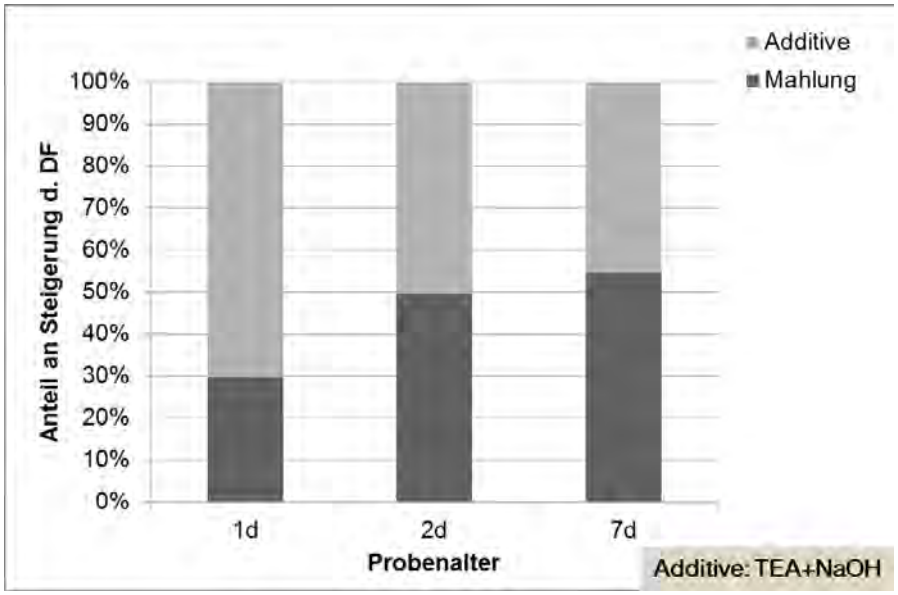


Abbildung 5. Anteil des druckfestigkeitssteigernden Beitrags der chemischen, bzw. mechanischen Komponente in Abhängigkeit vom Probenalter.

Zusammenfassung

Die am cbm durchgeführte Studie zur Flugaschevorbehandlung mittels mechano-chemischer Aktivierung brachte hinsichtlich der Frühfestigkeitssteigerung folgende Ergebnisse. Die Vorbehandlung der Flugaschen hat sich als eine effektive Maßnahme zur Erhöhung der Druckfestigkeiten gezeigt. Mit dem Zusatz von TEA in Kombination mit der Mahlung konnte ein Anstieg der Frühfestigkeiten beobachtet werden. Der höchste Zuwachs an Frühfestigkeiten ließ sich durch eine zusätzliche Zugabe von den Alkaliadditiven erzielen, wobei sich der Zusatz von NaOH im Vgl. zu Na_2SO_4 als effektiver erwies. Diese Tatsache spiegelt sich in einer annähernd linearen Korrelation zwischen den jeweiligen Frühfestigkeiten und den dazugehörigen Werten der Gesamtwärme wider. Zusätzlich wird daraus ein direkter Zusammenhang zwischen den thermochemischen Prozessen während der Hydratation und den sich einstellenden Druckfestigkeiten ersichtlich.
Die höchste Reaktivität der vorbehandelten Flugaschen wurde in den ersten zwei Tagen der Hydratation festgestellt, mitunter bedingt durch die schneller ablaufende

Silikatreaktion während der Hauptphase der Zementhydratation. Nach einer differenzierten Betrachtung der chemischen und mechanischen Aktivierungskomponente zeigte sich zunächst ein höherer Beitrag zur Frühfestigkeitssteigerung durch die chemische Vorbehandlung. Im Verlauf der Hydratation glichen sich die Beiträge beider Komponenten an.

Danksagung

Die Autoren danken der Fa. *Dyckerhoff GmbH* für die Förderung dieser Studie.

Literatur

[1] E. Serelis, Chemical, Tribochemical and Mechanochemical Activation of Fly Ash, interne Publikation, (2012).

[2] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 1289-1309.

[3] P.P. Sandberg, C.; Serafin, F.; Boomer, J.; LoConte, N.; Gupta, V.; Dragovic,, F.A. B.; Doncaster, L.; Vogt, T., Effect of admixture on cement hydration kinetics by synchrotron XRD and isothermal calorimetry., 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada., (2007) W2–06.03.

[4] J. Bensted, Some Applications of Conduction Calorimetry to Cement Hydration, Advances in Cement Research, Vol. 1 (1987) 35-44.

[5] H.-J. Kuzel, Formation of AFm and AFt phases in hydrating Portland cements., 16. International Conference on Cement Microscopy. Richmond, Virginia, USA : International Cement Microscopy Association, (1994) 125-136.

[6] C. Hesse, Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur, Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, 2009.

Ansprechpartner:

Linda Irbe, M. Sc. linda.irbe@tum.de
Technische Universität München
Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Baumbachster. 7
81245 München

Heidmann-Ruhz, M., Wolter, A.

Betonbauweise mit reduzierter CO_2-Last – Wie hoch ist das CO_2-Einsparpotential neuer Betone

Abstract

Beton ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt aus ökonomischer Sicht ein unersetzlicher Baustoff geworden - er ist DER Baustoff für eine funktionierende Infrastruktur. Nach Wasser ist Beton der Rohstoff, der von Menschen am meisten verbraucht wird. Die möglichen Einsatzgebiete reichen vom Straßen- und Wegebau über Abwasserleitungen bis zum Hochbau und anspruchsvollen Fertigteilen. Jährlich werden mehr als 25 Milliarden Tonnen Beton verbaut [1]. In der Zukunft wird der Bedarf an diesem Baustoff weiter ansteigen - weltweit.
Die Produktion von Zement oder auch zementgebundenen Baustoffen geht mit einer vergleichsweise hohen CO_2-Last einher. Durch Klinkersubstitution im Zement bzw. in Beton, und durch vermehrten Einsatz von Zusatzstoffen konnte der CO_2-Ausstoß pro Kubikmeter in den vergangenen Jahren gesenkt werden.
In dem hier vorgestellten Forschungsprojekt werden klinkerreduzierte Massenbetone mit hohen Gehalten an Zusatzstoffen untersucht, deren bauaufgabenbezogene Leistungsfähigkeit konventionellen Betonen (hergestellt z.B. mit einem CEM III/A) mindestens entsprechen muss. Als Klinkersubstitute wurden neben den konventionellen Stoffen wie Steinkohlenflugaschen und Hüttensanden auch Trass-, Kalkstein- beziehungsweise Phonolithmehl verwendet. Ausgewählte konventionelle Betone, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, stellen die Mindestanforderungen dar, nicht nur hinsichtlich der Performance sondern auch in Bezug auf die CO_2-Last.
Aktuelle CO_2-Bilanzierungen zeigen, dass mit in diesem Forschungsvorhaben neu entwickelten CO_2-optimierten Betonen, eine CO_2-Reduzierung von bis zu 60% pro Kubikmeter möglich ist.

1. Einleitung

Nachhaltiges Bauen erfährt seit einigen Jahren immer mehr Auftrieb. In Zeiten von energieoptimierter Staubsauger, nachhaltiger Klimatechnik oder auch Null-Energie-Häusern bekommt der Aspekt der CO_2-Reduzierung bei der Auswahl des Baustoffes, zukünftig einen gesellschaftlich höheren Stellenwert. Neben technischen- und dauerhaftigkeitsrelevanten Anforderungen, die ein Baustoff erfüllen muss, wird auch dessen spezifische CO_2-Last in den kommenden Jahren ein wesentliches Kriterium sein.
Die Klinkerproduktion ist für etwa 5-8% der weltweiten anthropogenen CO_2-Emissionen verantwortlich. Durch die Herstellung von Zementklinker werden rohstoff- und energiebedingt bis zu 800 kg $CO_{2,Äqui.}$/t [2] emittiert. Mit der zunehmenden Urbanisierung wird der Bedarf an Klinker bzw. dem daraus hergestellten Zement und Beton zukünftig weiter ansteigen. Aktuell werden zur Reduzierung des Klinkergehaltes und damit des CO_2-Ausstoßes, in Zement und Beton überwiegend Hüttensand und Steinkohlenflugaschen verwendet, deren zukünftige Verfügbarkeit durch Veränderungen in der Stahlproduktion sowie der Energiewende in Deutschland nicht mehr in ausreichender Qualität und Menge gewährleistet werden kann. Neben Hüttensand und Steinkohlenflugaschen stehen weitere Zusatzstoffe zur Klinkerreduzierung zur Verfügung. Ihre Anwendung ist bis dato jedoch nur begrenzt, da unter anderem die Normung eine breite Anwendung dieser Produkte (noch) nicht vorsieht.

Unter dem Aspekt der Rohstoffverknappung sowie der Annahme, dass der anthropogene CO_2-Ausstoß politisch weiter beschränkt wird, werden in einem Forschungsprojekt der Niedersächsischen Technischen Hochschulen (TU Braunschweig, TU Clausthal, Leibniz Universität Hannover) Betone mit einem deutlich reduzierten Klinkergehalt entwickelt. Die CO_2-reduzierten Betone basieren auf einem, an der Leibniz Universität Hannover entwickelten Design-Konzept zur Reduzierung des Klinkeranteils im Beton [3,4,5], durch sehr unterschiedliche reaktive und inerte Zusatzstoffe. Mit diesem Konzept ist es möglich den Klinkeranteil um bis zu 80% im Beton zu reduzieren, ohne Verlust der bauaufgabenbezogenen Leistungsfähigkeit.
Dazu wurden praxisrelevante bauaufgabenbezogene Performanceklassen definiert (Tab. 1). Für jede Performance-Klasse wurde ein Referenzbeton ausgesucht, gemäß DIN 2016-1 [6] spezifiziert und in Absprache mit Branchenkundigen aus dem Bereich der Betonherstellung konfektioniert. Diese stellen das Mindestmaß an Leistungsfähigkeit für die neuen CO_2-reduzierten Betone („RedCarb"-Betone) dar bzw. die Benchmark hinsichtlich der CO_2-Last. Der für die Herstellung der Referenzbetone verwendete Zement entspricht dem heutigen Stand der Bautechnik, das heißt, dass beispielsweise für die Referenzbetone der Performanceklassen PC 1 bis PC 4 ein CEM III/A bzw. ein CEM III/B verwendet wurde. Dies ist heute ein häufig verwendeter Zement, mit einem hohen Anteil an Hüttensand. Durch die realistische Verwendung eines CEM III/B für ein massiges Bauteil (PC 3) wurde hinsichtlich der CO_2-Last eine ambitionierte Benchmark gesetzt.

Tabelle 1 Definition der Leistungsklassen [4]

Performance-Klasse	Beispiel	Expositions-Klasse	Festigkeits-klasse
PC 1	Innenbauteil	XC2	C 20/25
PC 2	Außenbauteil	XC4, XF1	C 25/30
PC 3	Massiges Bauteil	XC4, XF1	C 25/30
PC 4	Ingenieurbauteil (z.B. Brücke)	XC4, XD2, XF3, XA2	C 30/37
PC 5	Fertigbauteil	XC4, XD3, XF3, XA2	C 35/45

Bisher einmalig, werden im Rahmen dieses Projektes die Grundlagen für ein Bewertungskonzept entwickelt, mit welchem zukünftig die unterschiedlichsten CO_2-Einsparstrategien (Klinkerreduktion, klinkerfreie Bindemittel, etc.) der Betonbauweise mit einander vergleichbar dargestellt werden können, sowohl in Bezug auf ihre Performance als auch auf die Dauerhaftigkeit und CO_2-Bilanz. Betonhersteller und Anwender könnten damit frühzeitig Informationen über die bauaufgabenbezogene Gleichwertigkeit eines Betons erhalten und darüber hinaus einen CO_2-Maßstab des Produktes.
Während in [7] und [8] das Betonentwicklungskonzept sowie die technische Leistungsfähigkeit der RedCarb-Betone beschrieben und diskutiert wird, wird im Folgenden auf die CO_2-Bilanzierung der unterschiedlichen Betone eingegangen.

2. CO_2-Bilanz im Kontext des Bewertungskonzepts

Die bereits unter Abschnitt 1 erwähnten Performance-Klassen (Tab. 1) decken ein breites Anforderungsspektrum ab. Dieses reicht von einem einfachen Innenbauteil (PC 1) bis zu einem anspruchsvollen Fertigbauteil (PC 5).
Tabelle 2 enthält die Rezepturen der verwendeten Referenzbetone sowie einiger ausgesuchter RedCarb-Betone mit maximalen Zusatzstoffgehalten.

Mit Hilfe der CO_2-Bilanzierung wird zum einen die CO_2-Last pro Kubikmeter Beton ermittelt. Darüber hinaus kann damit das mögliche CO_2-Einsparpotential verschiedener Einsparstrategien vergleichbar dargestellt werden. In Bezug auf das ganzheitliche Bewertungskonzept ist es mit Hilfe der CO_2-Last möglich, parameterspezifische CO_2-Einsparungen im Vergleich darzustellen, z.B. hinsichtlich der Festigkeit die CO_2-Einsparung pro N/mm^2.

3. Bilanzierung

Die Berechnung der CO_2-Last der Betone wurde mit der Software GaBi [9] durchgeführt. Vorläufig wird die CO_2-Bilanzierung auf die Prozesskette von der Rohstoffgewinnung bis zum Versand des Betonwerkes (Cradle-to-Gate, Abb. 1) beschränkt. Die sich daran anschließenden Phasen des Einbaus, der möglichen Nutzung, sowie der Instandhaltung und des Rückbaus erfolgen in einem anschließenden Projekt.
Die deklarierte Einheit zur Berechnung der CO_2-Last ist ein Kubikmeter unbewehrter Beton. Folgende Annahmen werden in Bezug auf die Bilanzierung vorläufig getroffen:

- Die notwendigen Stoffe (Portlandzement, Gesteinskörnungen, Zusatzstoffe und Zusatzmittel) werden per LKW zum Betonwerk transportiert.
- Die Transportentfernungen werden pauschal mit 100 km angenommen.
- Alle Stoffe werden nach Bedarf zum Werk transportiert. Lagerbestände werden nicht berücksichtigt.
- Wasser ist lokal vorhanden, es wird lediglich die Förderung angerechnet.
- Es wird stellvertretend für alle Zusatzmittel mit einem identischen CO_2-Äquivalent gerechnet.

Sind zu einzelnen Produkten keine spezifischen Prozesse in der Datenbank von GaBi verfügbar, werden diese nach Herstellerangaben abgeschätzt oder der Literatur entnommen [9-14]. Für Zusatzstoffe wurden die in Tabelle 3 angegebenen CO_2-Äquivalente zur Bilanzierung verwendet.

Tabelle 2 Rezepturen der Referenzbetone sowie ausgewählter RedCarb-Betone (kg/m³)

	PC 1	**PC 2**	**PC 3**	**PC 4**	**PC5**	**Z/FA** 20/80	**Z/HS** 20/80	**Z/KSM** 20/80	**Z/TR** 20/80	**Z/Ph** 20/80
CEM I 52,5 R					400	113	91	110	94	99
CEM III 42,5 N	270[A]	290[A]	260[B]	360[A]						
FA	60	60	90	60	30	313				
HS							338			
KSM								380		
TR									312	
PH										330
Sand	720	709	720	699	680	694	733	700	689	702
Kies 2/8	350	345	360	340	340	347	366	350	345	351
Kies 8/16	700	703	715	680	675	673	727	683	684	696
FM (PCE)	3,0	2,8	2,6	7,2	2,5	6,4	5,4	6,3	8,0	7,0
Wasser	171	175	160	161	185	127	124	127	160	140

PC – Performance-Klasse; Z – Zementklinker; FA – Steinkohlenflugasche; HS – Hüttensand; KSM – Kalksteinmehl; TR – Rhein. Trass; A – CEM III/A; B – CEM III/B

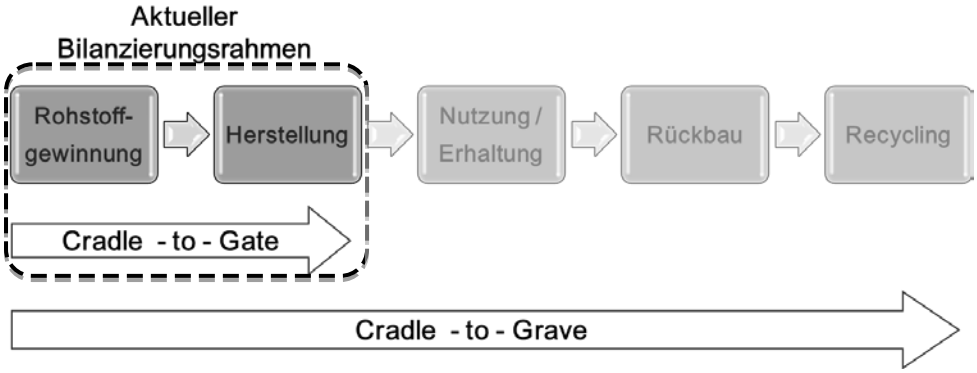


Abb. 1 Bilanzierungsrahmen

Tabelle 3 Zusatzstoffe und deren $CO_{2,Äqu.}$-Lasten

Zusatzstoff	**CO_2-Äquivalent** [kg-CO_2/t]	
	Allokation (aktuell)	**Allokation (zukünftig)**
Flugasche	0	~ 350 [10]
Hüttensand	96	131-157 [11]
Kalksteinmehl	~ 214 [9]	
Rheinischer Trass	~ 112 [12]	
Phonolithmehl	~ 79 [13]	
PCE	~ 944 [14]	

4. Ergebnisse

4.1 Berechnungen der CO_2-Last nach aktuellen Allokationsmodellen

Für die hier vorgestellten Bilanzierungen wurden für Hüttensand – wie auch in den EPDs von Betonen – die Prozesse Granulation und Mahlung berücksichtigt, sowie dessen Transport zum Zement- bzw. Betonwerk. Für Steinkohlenflugasche wird lediglich der Transport zum Werk in der Bilanzierung berücksichtigt.

Abbildung 2 (oben) zeigt vergleichende Berechnungen für die verwendeten Referenzbetone, hergestellt mit einem CEM III bzw. einem CEM I, plus Flugasche, sowie der RedCarb-Betone mit den höchstmöglichen Gehalten an Zusatzstoffen. Die gestrichelten Linien markieren die oberste und unterste CO_2-Benchmark. Es ist zu erkennen, dass die oberste Benchmark (PC 5), von keiner der RedCarb-Betonrezepturen überschritten wird.
Wie erwartet, trägt in allen dargestellten Rezepturen der Klinker hauptsächlich zur CO_2-Last der Betone bei. Transport, Gesteinskörnung sowie das Fließmittel fallen in der CO_2-Bilanz kaum ins Gewicht. Prozentual betrachtet geht der Klinker der Referenzbetone zu 68% bis 95% in die CO_2-Gesamtlast ein (Abb.2, unten). Bei RedCarb-Betonen tragen auf Grund des geringen Klinkeranteils überwiegend die Zusatzstoffe zur Gesamt-CO_2-Bilanz bei (zwischen 8% und 25%). Ausnahmen bilden der Flugasche-haltige und der Kalkstein-haltige RedCarb-Beton, da diese zum einen etwas höhere Klinkergehalte aufweisen. Zum anderen, weil der Zusatzstoff Flugasche hier, nach aktuellen Allokationsansätzen, nicht in die Bilanzierung eingeht,

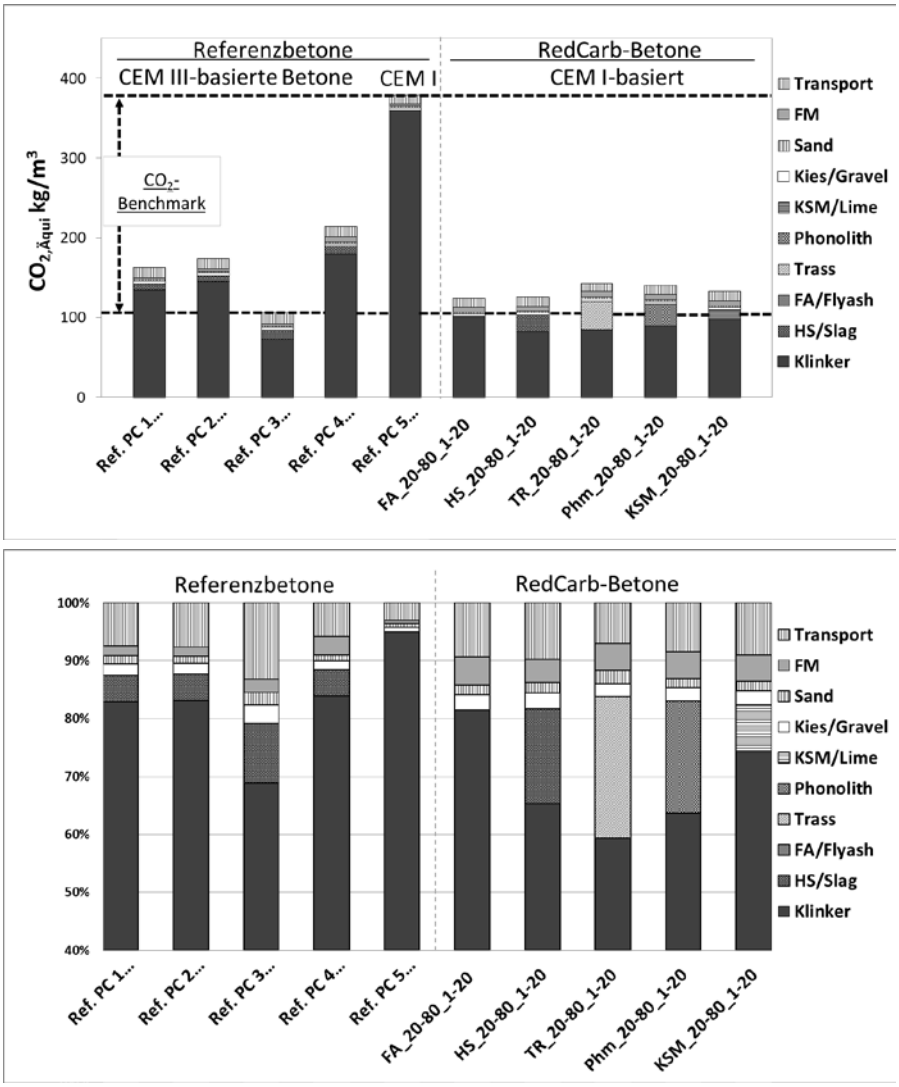


Abbildung 2 $CO_{2,Äqu.}$-Last der verwendeten Betonrezepturen (oben); Stoffbezogen (unten)

4.2 Berücksichtigung des CO_2-Äquivalents von Hüttensand und Steinkohlenflugaschen

Davon ausgehend, dass auf Grund des CO_2-Zertifikatehandels der Druck wächst, den Nebenprodukten Hüttensand und Steinkohlenflugasche einen Anteil der CO_2-Last aus der Stahlproduktion bzw. der Stromerzeugung anzurechnen wurden zum Vergleich die obigen Berechnung mit einem weiteren Allokationsansatz durchgeführt.
Gemäß [11] wird in den kommenden Jahren eine Umstellung diesbezüglich erfolgen. Zur Allokation wird ein ökonomischer Ansatz verfolgt. Es wird angenommen, dass dieses Verfahren in den nächsten Jahren auch auf Flugaschen angewendet wird.
Abbildung 3 zeigt die Unterschiede in der berechneten CO_2-Last für die Hüttensand- bzw. Flugasche-haltigen Betonrezepturen. Es ist ersichtlich, dass durch die zusätzliche CO_2-Last des Hüttensandes und der Flugasche die Gesamt-CO_2-Last der Referenzbetone etwa zwischen 10 und 50 $kgCO_2/m^3$ ansteigt. Somit wird auch die CO_2-Benchmark allgemein heraufgesetzt. Dies ist für RedCarb-Betone ohne Hüttensand oder Flugasche von Vorteil. Deren CO_2-Last läge damit unterhalb der unteren Benchmark der Referenzbetone. Im Vergleich zu den Referenzbetonen in Abbildung 3 steigt die CO_2-Last des Hüttensand-haltigen RedCarb-Betons nur um etwa 40 $kgCO_2/m^3$.

Dagegen beträgt die Differenz des Flugasche-haltigen RedCarb-Betons mehr als 100 $kgCO_2/m^3$. Unter diesem Gesichtspunkt wäre ein solcher alternativer Beton nicht mehr als nachhaltiger, CO_2-einsparender Beton einzustufen.

4.3 RedCarb-Betone im CO_2-Last-Vergleich

Wo sind die RedCarb-Beton hinsichtlich ihrer CO_2-Last einzuordnen? Ein Vergleich zu Betonen der Festigkeitsklasse C20/25, auf der Datenbasis einer Umweltproduktdeklaration (EPD, [15]) und einiger Rezepturen aus Literaturdaten liegen vor. Da genaue Angaben zum verwendeten Zement in der EPD des Betons der Festigkeitsklasse C20/25 nicht enthalten sind, wurde eine Bilanzierung zunächst mit Daten der Zement-EPD [16] durchgeführt. Zum Vergleich wurde die gleiche Betonrezeptur mit einem CEM III/A, dessen Verwendung im Norddeutschen Raum Stand der Technik ist, berechnet, sowohl mit einem maximal möglichen (max.) als auch mit dem minimal (min.) möglichen Klinkergehalt. Zum Vergleich wurden auch granulometrisch optimierte Rezepturen von Fennis [17] sowie zwei Betone aus alkalisch aktivierten Flugaschen [18,19] berechnet. Die Annahmen zu Transport usw. sind wie in Abschnitt 3. In Abbildung 4 ist zu sehen, dass bei Verwendung der EDP-Daten die CO_2-Last höher

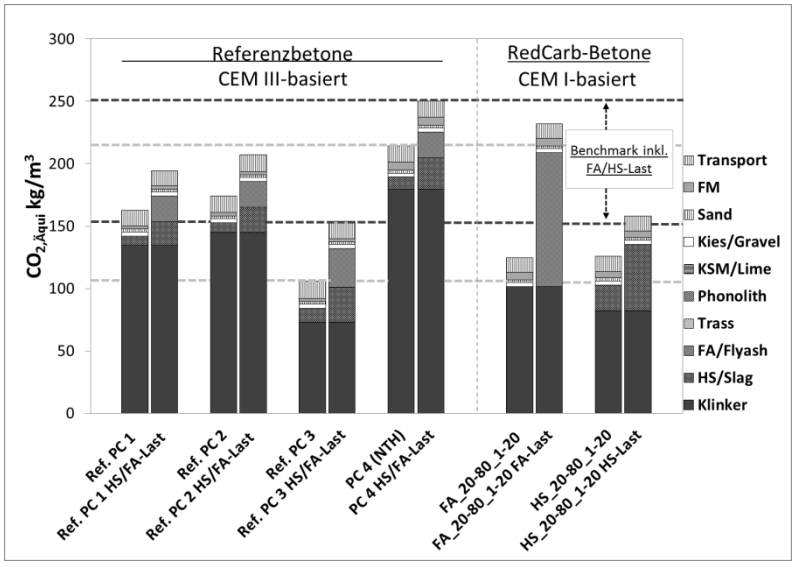


Abbildung 3
Berechnung der $CO_{2,Äqui.}$ unter Berücksichtigung des neuen Allokationsansatzes (Auswahl)

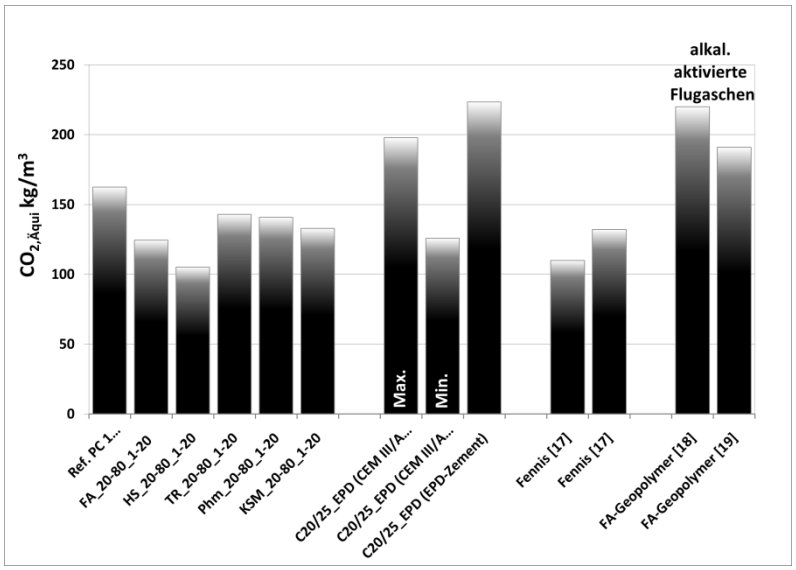


Abbildung 4
Treibhauspotentiale unterschiedlicher Betone der Festigkeitsklasse C20/25 sowie granulometrisch optimierter Betone und Betone aus alkalisch aktivierten Flugaschen.

liegt. Bei Verwendung eines regional verfügbaren Zementes (CEM III/A) kann die CO_2-Last um mindestens 10% (bei max. Klinkergehalt) und bis zu 43% (bei min. Klinkergehalt) reduziert werden, wie auch der Referenzbeton der Performance PC 1 verdeutlicht. Fennis [17] zeigt, dass durch eine Optimierung der Packungsdichte deutliche Mengen an Zement, bzw. Klinker eingespart und damit die CO_2-Emissionen beträchtlich gesenkt werden können.
Das Betonentwicklungskonzept des hier vorgestellten NTH-Projektes zeigt ebenfalls sehr gute Ergebnisse hinsichtlich des CO_2-Einsparpotentials. Der Vorteil dieses Konzeptes liegt jedoch besonders darin, dass dieses Entwicklungskonzept auch andere, evtl. bis dato noch unberücksichtigte Zusatzstoffe berücksichtigen kann.
Die alkalisch aktivierten Flugaschen weisen mit dem aktuellen Allokationsansatz die höchste CO_2-Last auf. Der Großteil der CO_2-Last entsteht durch die alkalischen Aktivatoren, wie beispielsweise Wassergläser. Sollte sich die Allokation der CO_2-Last von Flugaschen ändern, dann steigt die CO_2-Last der in Abbildung 4 dargestellten Betone aus alkalisch aktivierten Flugaschen darüber hinaus um jeweils mehr als 150 kg $CO_{2,Äqui.}$ pro Kubikmeter.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Durch das in [7] und [8] vorgestellte Konzept zur Entwicklung von CO_2-reduzierten Betonen ist es möglich, Betone mit einer deutlich geringeren CO_2-Last als bisher zu entwickeln – bei gleicher bauaufgabenbezogener Leistungsfähigkeit.
Unter der Voraussetzung, dass die RedCarb-Betone die bauaufgabenbezogenen Anforderungen an die technische Leistungsfähigkeit sowie die Dauerhaftigkeit jeweils erfüllen, kann der spezifische CO_2-Ausstoß der Betonbauweise um bis zu 40% reduziert werden, im Vergleich zu konventionellen Betonen. Laufende Untersuchungen zeigen, dass in Einzelfällen der CO_2-Ausstoß sogar um bis zu 60% pro Kubikmeter reduziert werden könnte.
An dieser Stelle muss auch festgehalten werden, dass konventionelle Betone, die bereits heute mit CEM III/B-Zementen hergestellt werden, in Bezug auf die CO_2-Last für die in diesem Projekt entwickelten RedCarb-Betone noch eine Herausforderung darstellen.
In EPDs der gewählten Betonfestigkeitsklassen wird die CO_2-Last, im Vergleich zu Betonrezepturen bekannter Zusammensetzung und gleicher Festigkeitsklasse, ‚überschätzt'. In Bezug auf die CO_2-Last könnten Werte aus EPDs möglicherweise zukünftig für bestimmte Bauaufgaben die oberste Benchmark darstellen. Eine Bewertung der technisch und Dauerhaftigkeits-relevanten Parameter kann jedoch nur anhand eines adäquaten Betons erfolgen, der nicht nur dem aktuellen Stand der Technik entspricht, sondern vorzugsweise auch den regional üblicherweise verwendeten Betonen (internationale Ausrichtung des Projektes).

Danksagung

Dank geht an die Niedersächsische Technische Hochschule für die Finanzierung des Bottom-up-Projektes.
Dank auch an die Kollegen der TU Braunschweig sowie der Leibniz Universität Hannover für die Zusammenarbeit.
Besonderer Dank auch an Dr. Mathias Höppner (Holcim), Herrn Georg Heidrich (Garant Beton) sowie Herrn Sebastian Dittmar, Herrn Rene Bolliger und Herrn Dr. Jürgen A. Huber (alle BASF) für deren fachliche Unterstützung als industrieller Beirat während des gesamten Projektes.

Literatur

[1] World Business Council for Sustainable Development (2009): *The Cement Sustainability Initiative. Recycling Concrete.*

[2] http://www.fehs.de/eisenhuettenschlacken/anwendungsbereiche/bindemittel/ (Stand: 05.2015)

[3] Lohaus, L.; Begemann, C.; Budelmann, H.; Wachsmann, A.; Krauss, H.-W.; Hermerschmidt, W.; Wolter, A.; Heidmann, M.: *A new performance-based design concept for developing CO_2-reduced "Redcarb"-concrete*, Eco-Crete 2014

[4] Wachsmann, A.; Begemann, C.; Heidmann-Ruhz, M.; Lohaus, L.; Budelmann, W.; Wolter, A., Hermerschmidt, W.; Krauss, H.-W.: *Entwicklungs- und Bewertungskonzept für CO_2-reduzierte Betone*, BetonWerk International, 2015 (3)

[5] Gläser, T.: *Eine Methode zur Optimierung der Teilchenbeweglichkeit für den Entwurf bauaufgabenspezifischer Hochleistungsbetone.* Dissertation. (In Vorbereitung), Leibniz Universität Hannover, 2015, Germany.

[6] DIN EN 206-1: „*Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität*". Beuth Verlag, 2001

[7] Begemann, C., Lohaus, L.: *CO_2-basierte Performancekriterien für den Entwurf und Vergleich von Betonen mit verminderter CO_2-Last*, In: 19. Ibausil, Weimar, 2015

[8] Wachsmann, Krauss, H.-W.; A., Budelmann, H.: *Technische und ökologische Leistungsfähigkeit von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten*, In: 19. Ibausil, Weimar, 2015

[9] PE: *GaBi 6 Software Systems and Life Cycle Databases for Engineering*. Stuttgart, Echterdingen, 1992-2015

[10] Chen, C.; Habert, G.; Bouzidi, Y.; Jullien, A.;Ventura, A.: *LCA allocation procedure used as aninitiative method for waste recy-cling – an application to mineral additions in concrete*. In: Resources, Conservation and Recycling 54 (2010) Nr. 12, S. 1231-1240

[11] VDEh: *Zur Position des Hochofenausschusses des Stahlinstituts VDEh zur Allokation bei der Erzeugung von Roheisen und Hochofenschlacke/Hüttensand*. (Schriftliche Kommunikation) Stahlinstitut VDEh, 2012

[12] Rhein Trass GmbH: *Trass – Umwelt Produktdeklaration*. Hrsg.: Institut Bauen und Umwelt (IBU), 2011

[13] Firma HAURI; persönliche Kommunikation (2013)

[14] Schießl, P.; Stengel, Th.: *Nachhaltige Kreislaufführung mineralischer Baustoffe.* Forschungsbericht der Technischen Universität München, Abteilung Baustoffe, München, 2006

[15] InformationsZentrum Beton GmbH; *Beton der Druckfestigkeitsklasse C 20/25*, Umwelt Produktdeklaration. Hrsg.: Institut Bauen und Umwelt (IBU), 2013

[16] Verein Deutscher Zementwerke; *Zement*, Umwelt Produktdeklaration. Hrsg.: Institut Bauen und Umwelt (IBU), 2012

[17] Finnis-Huijben, S. A. A. D.: *Design of Ecological Concrete by Particle Packing Optimization*; Technische Universität Delft, Niederlande, Gildeprint Verlag, Niederlande, 2010

[18] Nuruddin, M. F; Kusbiantoro, A.; Qazi, S., Darmawan, M.S. and Husin, N.A.; *Development of Geopolymer Concrete with Different Curing Conditions*, IPTEK, The Journal for Technology and Science, Vol. 22, No. 1, 2011

[19] Stengel, T., Reger, J., Heinz, D., 2009. *Life cycle assessment of geopolymer concrete - what is the environmental benefit?*. In: Concrete Solutions 09. Concrete Institute of Australia, Luna Park, Sydney, Australia, p. Paper 6a-4.

Ansprechpartner/ Autors:

Dr. rer. nat. Maren Heidmann-Ruhz maren.heidmann@tu-clausthal.de
Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter a.wolter@tu-clausthal.de
TU Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
AG Bindemittel und Baustoffe
Zehntnerstraße 2a
38678 Clausthal-Zellerfeld

Maria Barthel, Burkhard Peplinski, Katrin Rübner

Synthese hydraulischer Phasen in Papierasche und Braunkohlenflugasche durch hydrothermale Behandlung

1. Einleitung

Reststoffe aus industriellen Filter- und Verbrennungsprozessen, die in ihren Hauptbestandteilen aus SiO_2- und CaO-reichen Mineralphasen bestehen, besitzen das Potential hydraulische Eigenschaften auszubilden. Das bedeutet, dass sie in Anwesenheit von Wasser oder alkalischen Lösungen festigkeitsbildende Phasen entwickeln. Oft bedarf es zunächst einer Aufbereitung um die hydraulischen Mineralphasen zu aktivieren. Hydraulische Phasen sind z.B. die Calciumsilikate Alit (C_3S) und Belit (C_2S). Sie unterscheiden sich vorrangig durch ihr Ca/Si-Verhältnis [1]. Im Allgemeinen hydratisiert Belit langsamer als Alit und das Hydratationsprodukt weist nach 28 Tagen eine geringere Festigkeit auf [1]. Zur Herstellung von Belit wird weniger Calciumoxid benötigt als zur Herstellung von Alit. Daher muss weniger $CaCO_3$ kalziniert werden und der CO_2-Ausstoß bei der Produktion verringert sich [2]. Zur Synthese von hydraulisch aktivem Belit kann eine hydrothermale Aufbereitung dienen. Verschiedene Autoren nutzten diese Behandlung zur Aktivierung verschiedener Reststoffe [3], wobei sich CaO-reiche Asche aus der Energieerzeugung (z.B. Braunkohlenflugasche) als sehr geeignet erwies [2, 4, 5]. Papierasche (PA) aus dem Papierrecyling besitzt ebenfalls einen hohen CaO-Gehalt und ist Bestandteil der aktuellen Bindemittelforschung auf Reststoffbasis [6-9]. Die Untersuchung einer hydrothermalen Aktivierung fehlt bisher. Dieser Artikel soll einen Beitrag zur Klärung der folgenden Fragen leisten: Eignet sich Papierasche zur Belitsynthese durch hydrothermale Behandlung? Wie entwickeln sich die Mineralphasen im Vergleich zur Braunkohlenflugasche?

2. Materialien und Methoden

Als Ausgangsmaterialien dienten eine Papierasche (PA) aus der thermischen Verwertung von Reststoffen aus dem Altpapierrecycling und eine Braunkohlenflugasche (BFA). Sie sind durch ihren hohen CaO-Gehalt (Tabelle 1) zur Belitsynthese gut geeignet [2]. Der Freikalkgehalt (bestimmt nach Franke [10]) beträgt für die Papierasche 14 M.-% und der Braunkohlenflugasche 4 M.-%. Beide Aschen haben eine ähnliche Korngrößenverteilung mit einem Kornspektrum überwiegend zwischen 1-100 µm. Die Papierasche hat eine mittlere Partikelgröße von d_{50} = 14 µm und die Braunkohlenflugasche von d_{50} = 21 µm.

Tab. 1:
Chemische Zusammensetzung der Ausgangstoffe

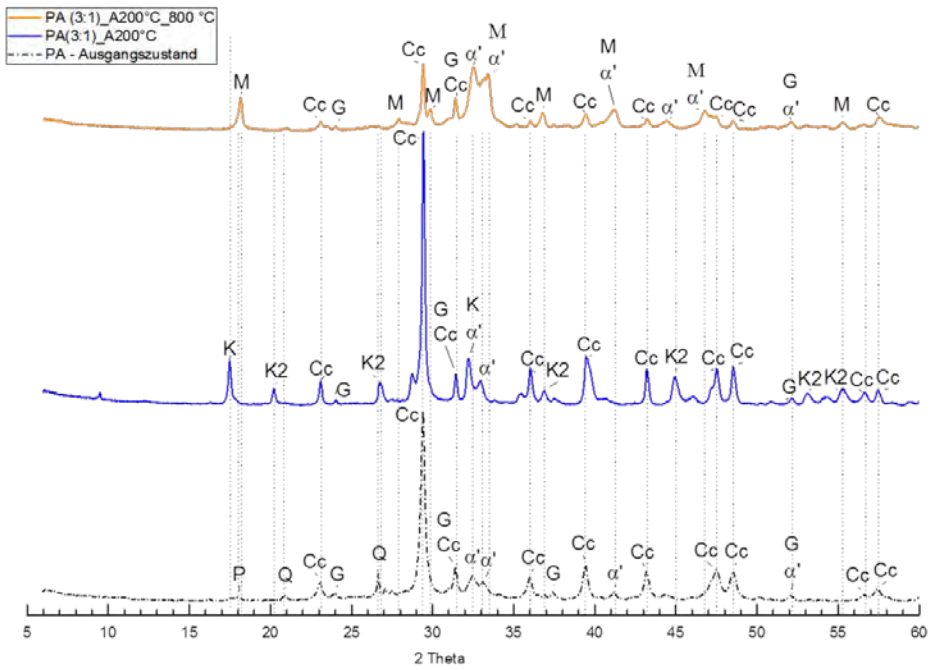
Bestandteile in M.-% glühverlustfrei	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	Cl^-	LOI	CO_2
Papierasche (PA)	22,4	12,6	1,0	0,4	58,8	2,5	0,2	0,5	0,8	0,1	0,5	10,9	10,4
Braunkohlen-flugasche (BFA)	27,3	15,8	10,5	0,9	36,0	3,1	0,2	0,4	5,2	0,1	<0,1	1,1	0,3

LOI = Loss on ignition (Glühverlust)

Die Aschen wurden jeweils mit Wasser in einem Zentrifugalmischer (Thinky ARV-310, Fa. C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH) für 4 min gemischt. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis (w/s) betrug 3. Die Leime wurden thermal im Ofen (T = 20/200 °C) bzw. hydrothermale im Autoklav (T = 150/200 °C, p_{max} = 15 bar) aufbereitet. Es folgte eine Zerkleinerung der zuvor vakuumgetrockneten Leime. Ausgewählte Proben wurden anschließend noch calciniert (T = 750/800 °C). Die ausgesuchten Parameter (Temperatur, Zeit) wurden auf Basis der Untersuchungen von Ishida et al., welche Belit aus reinem CaO und SiO_2 herstellten, gewählt [11]. Die Mineralphasen der Ausgangsstoffe, der Zwischen- und der Endprodukte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt. Dafür wurde ein Diffraktometer des Typs D5000, des Herstellers Siemens, jetzt Bruker AXS, verwendet. Dieses wurde mit einem energiedispersiven Sol-X-Detektor, einer Kupfer-Röntgenröhre und einem rotierenden Probenhalter betrieben. Darüber hinaus erfolgte die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffadsorption bei einer Temperatur von T = 77,3 K und einer Analyse nach dem BET-Verfahren jeweils an den Ausgangsstoffen und Endprodukten. Letztere lagen nach dem Syntheseverfahren ohne weitere Aufbereitung als feines Pulver vor.

3. Untersuchungsergebnisse der Papierasche

Die Diffraktogramme für das Ausgangsmaterial, ein Zwischenprodukt (hydrothermaler Prozess bei 200 °C) sowie ein Endprodukt (Calcinierung bei 800 °C) der Papierasche sind in Abbildung 1 dargestellt. Der Einfluss auf die Entwicklung der Mineralphasen der Papierasche ist in Abbildung 2 als Übersicht wiedergegeben.



P: Portlandit **Q**: Quarz **Cc**: Calcit **G**: Gehlenit
a‘: Belit (hydraulisch aktiv) **K/K2**: Katoit ähnliche Phasen **M**: Mayenit

Abb. 1: Diffraktogramme der Papierasche (Ausgangszustand, Zwischenprodukt nach hydrothermaler Behandlung bei 200 °C, Endprodukt nach Calcinierung des Zwischenproduktes bei 800 °C)

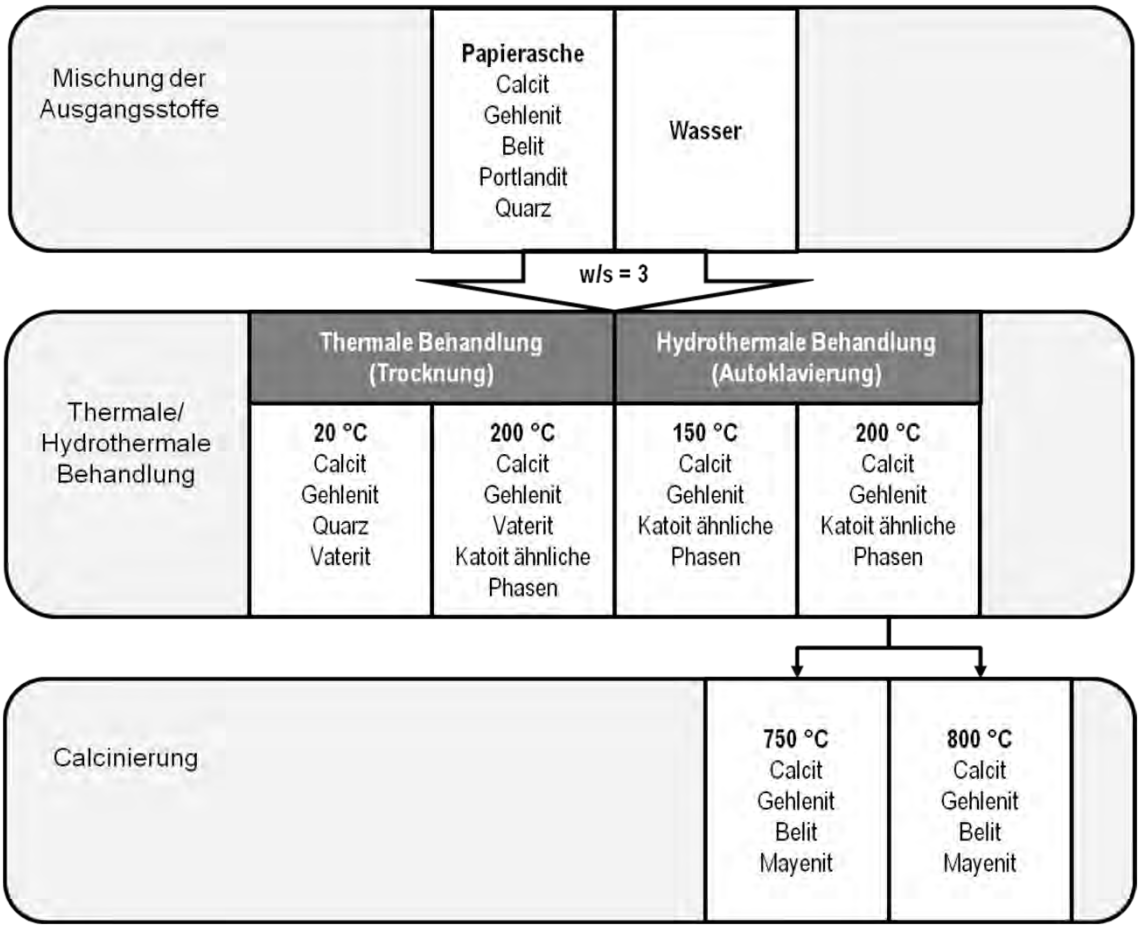


Abb. 2: Entwicklung der Hauptmineralphasen der Papierasche in Abhängigkeit von den Behandlungsschritten

Anhand dieser Ergebnisse können nachfolgend die Phasenumwandlungen diskutiert werden. Die Hauptmineralphasen der Papierasche sind Calcit, Gehlenit, Quarz, Portlandit und hydraulisch aktives Belit. Die Lage und Höhe der Reflexe lässt die Vermutung zu, dass es sich um α'-Belit handelt. Eine eindeutige Unterscheidung der verschiedenen Belit-Modifikationen ist in diesen Proben auf Grund von Reflexkoinzidenzen mit anderen Phasen nicht möglich. Obwohl der Freikalkgehalt nach Franke auf 14 M.-% bestimmt wurde, kann kein Freikalk mittels XRD-Analyse gefunden werden. Freikalk ist hochreaktiv und hydratisiert jedoch schnell bei hoher Luftfeuchtigkeit zu Portlandit. Die Höhe der diffusen Streuintensität im Winkelbereich zwischen 21,3 – 35 ° weist auf eine röntgenamorphe Komponente hin. Eine Mischung von Papierasche mit Wasser und eine direkte Trocknung bei Raumtemperatur führen wie erwartet zum Abbau des Belits und des Portlandits. Letzterer reagiert mit CO_2 aus der Luft zum neugebildeten Vaterit ($CaCO_3$):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\ (\text{Vaterit}) + H_2O \qquad (1)$$

Der hydraulisch aktive Belit reagiert mit Wasser zu röntgenamorphem Calciumsilikathydrat (C-S-H) (Gleichung 2). Die Zunahme der Höhe der diffusen Streuintensität lässt auf die Bildung einer röntgenamorphen Komponente schließen und bekräftigt damit diese Annahme. Calcit, Gehlenit und Quarz liegen unverändert vor.

$$2\,(2\,CaO\;\;SiO_2) + 4\,H_2O \rightarrow 2\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O + 2\,Ca(OH)_2 \qquad (2)$$

Eine erhöhte Trocknungstemperatur (T = 200 °C) sowie auch die hydrothermale Behandlung (T = 150 °C/200 °C) führen zur Bildung einer Katoit ähnlichen Phase (kristalline aluminiumhaltige C-S-H-Phase), welche bei Ausgangsstoffen mit erhöhtem Al_2O_3-Gehalt auftritt [2-5]. Diese Phase zählt zur Hydrogranat-Gruppe und ist Bestandteil der Mischkristallreihe zwischen Katoit ($3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$) und Grossular ($3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$). Die Anwesenheit von H_2O und SiO_2 in der Probe lässt auf eine Zusammensetzung zwischen Katoit und Hydrogrossular ($3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) schließen (Gleichung 3). Der Abbau von Quarz bestärkt die Vermutung der Bildung einer Mischkristallphase mit einem höheren Anteil an eingebautem SiO_2. Als Al_2O_3-Träger kommt Gehlenit ($2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) in Frage, wobei eine Abnahme des Gehaltes durch die XRD-Ergebnisse nicht deutlich wird. Reaktionsfähiges Al_2O_3 und CaO kann ebenfalls Bestandteil der röntgenamorphen Komponente sein.

$$CaO + Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O \rightarrow 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot x\,SiO_2 \cdot y\,H_2O \text{ (Katoit ähnliche Phase)} \qquad (3)$$
mit $0<x<2$ und $2 < y< 6$, wobei x und y miteinander korreliert sind.

Mit steigender Temperatur der hydrothermalen Behandlung nimmt der Gehalt an Katoit ähnlicher Phase zu. Die Autoklavierung begünstigt die Bildung ebenfalls, wobei dies neben dem Druck auch auf die längere Verfügbarkeit von Wasser während der Behandlungsdauer von 4 h zurückzuführen ist. Die Calcinierung des Zwischenprodukts führt zur Dehydratation von C-S-H zu Belit (Gleichung 4).

$$2\,CaO \cdot SiO_2 \cdot 4\,H_2O \rightarrow 2\,CaO \cdot SiO_2 + 4\,H_2O \qquad (4)$$

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2 \qquad (5)$$

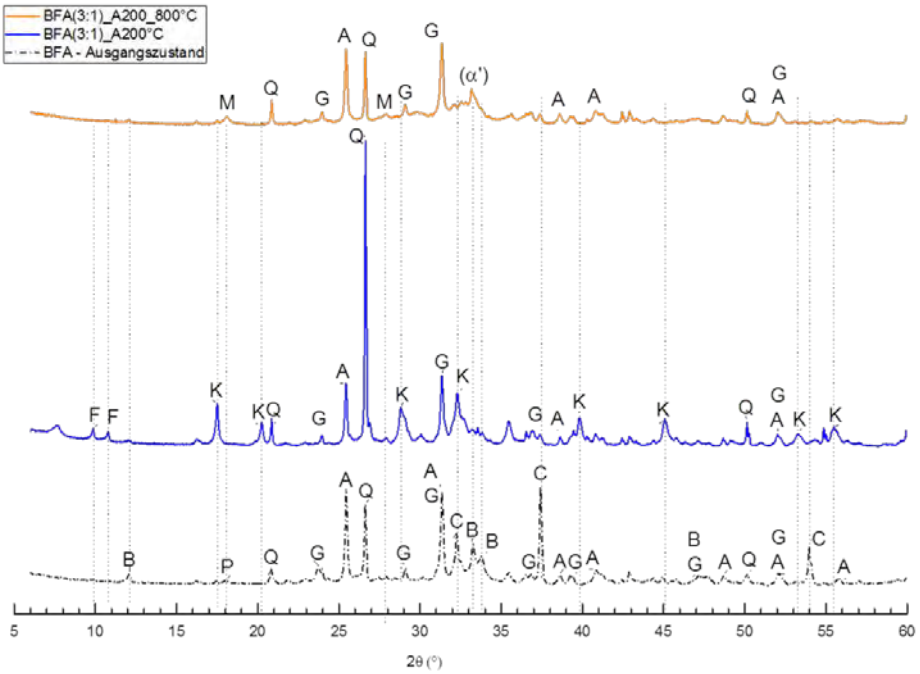
$$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot x\,SiO_2 \cdot y\,H_2O \rightarrow 12\,CaO \cdot 7\,Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O \qquad (6)$$

$$CaO + SiO_2 \rightarrow 2\,CaO \cdot SiO_2 \qquad (7)$$

Zusätzlich wird bei Temperaturen oberhalb von 750 °C Freikalk aus dem Zerfall von Calcit erzeugt (Gleichung 5), welcher mit SiO_2 zu zusätzlichem Belit reagiert (Gleichung 7). Die Anwesenheit von geringen Mengen Calcit nach dem Brennen lässt vermuten, dass nicht ausreichend SiO_2 im System vorhanden war, um den gesamten Freikalk zu binden. Dieser reagiert an Luft erneut zu Calcit (Gleichung 5) [12]. Durch die Calcinierung der hydrothermalen Zwischenprodukte bildet sich darüber hinaus hydraulisch reaktiver Mayenit ($12\,CaO \cdot 7\,Al_2O_3$), der neben dem Belit in der Literatur als Dehydratationsprodukt der Katoit ähnlichen Phase beschrieben wird (Gleichung 6) [2-5, 13]. Mayenit ist Bestanteil von Tonerdezementen und kann auf Grund seiner schnellen hydraulischen Reaktion der fehlenden Anfangsfestigkeit von Belit entgegenwirken [3]. Bei einer Calcinierungstemperatur von 800 °C steigt der Gehalt an hydraulisch aktiven Phasen im Vergleich zu dem Produkt nach der Calcinierung bei 750 °C.
Eine hydrothermale Behandlung führt zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der behandelten Feststoffe wie Ishida et al. [11] berichten. Die hier vorgestellte Versuchsreihe liefert entsprechende Ergebnisse. Die spezifische Oberfläche der Papierasche ist durch die zweistufige Aufbereitung von 4 m²/g auf 14 m²/g gestiegen. Es liegt daher eine positive Beeinflussung der Reaktivität der Papierasche durch die erhöhte spezifische Oberfläche vor.

4 Untersuchungsergebnisse der Braunkohlenflugasche

Die Diffraktogramme für das Ausgangsmaterial, ein Zwischenprodukt (hydrothermaler Prozess bei 200 °C) sowie ein Endprodukt (Calcinierung bei 800 °C) der Braunkohlenflugasche sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Einfluss auf die Entwicklung der Mineralphasen der Braunkohlenflugasche ist in Abbildung 4 als Übersicht wiedergegeben und wird nachfolgend im Detail diskutiert.



B: Brownmillerit **P:** Portlandit **Q**: Quarz **Cc**: Calcit **F:** Ferrogedrite **G**: Gehlenit
α': Belit (hydraulisch aktiv) **A**: Anhydrit **K**: Katoit ähnliche Phase **M**: Mayenit

Abb. 3: Diffraktogramme der Braunkohlenflugasche (Ausgangszustand, Zwischen-produkt nach hydrothermaler Behandlung bei 200 °C, Endprodukt nach Calcinierung des Zwischenproduktes bei 800 °C)

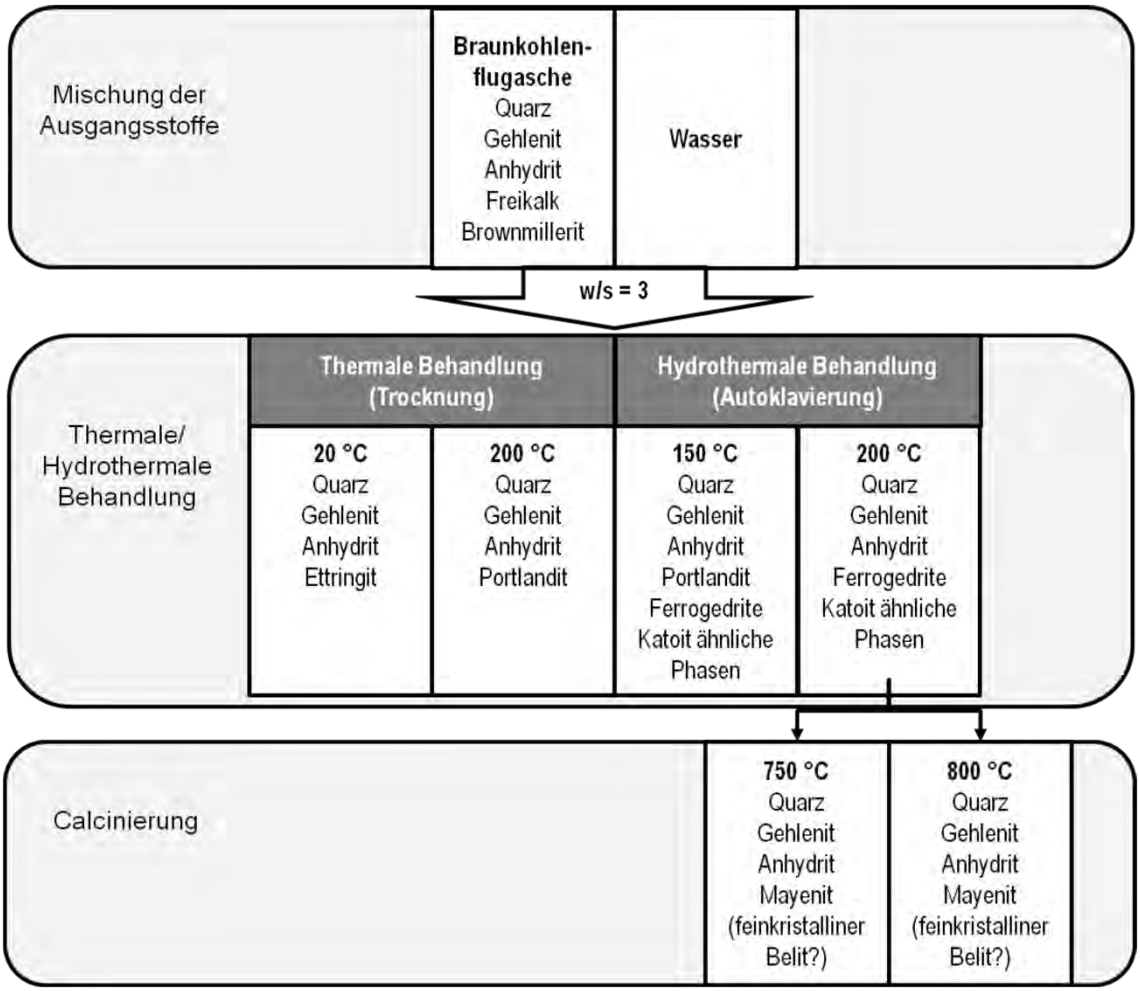


Abb. 4: Entwicklung der Hauptmineralphasen der Braunkohlenflugasche in Abhängigkeit von den Behandlungsschritten

Die untersuchte Braunkohlenflugasche besteht hauptsächlich aus Quarz, Gehlenit, Anhydrit, Freikalk und Brownmillerit. Zusätzlich sind wahrscheinlich die Phasen Magnetit, Periklas und Portlandit vorhanden. Sie können jedoch nicht sicher bestimmt werden. Die Vielzahl der Phasen haben zum Teil ähnliche Reflexlagen und die damit verbundenen Reflexkoinzidenzen erschweren die Mineralphasenanalyse. Die nachfolgende Diskussion ist daher auf die Komponenten mit mittlerem bis großem Anteil beschränkt. Durch die Zugabe von Wasser reagiert der Freikalk der Braunkohlenflugasche zu Portlandit (Gleichung 8). Brownmillerit reagiert unter Wasserzugabe mit Anhydrit zu Ettringit (9) [14]. Letzteres tritt nur bei Temperaturen unterhalb von 200 °C auf.

$$CaO + H2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (8)$$

$$3\,CaSO_4 + 3\,CaO\;\;Al_2O_3 + 32\,H_2O \rightarrow 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 32\,H_2O\ (\text{Ettringit}) \quad (9)$$

Eine zusätzliche Behandlung unter Druck in wassergesättigter Atmosphäre (hydrothermale Behandlung) führt zu einer abweichenden Entwicklung. Freikalk und geringe Mengen des Anhydrits bauen sich nach wie vor ab. Es entstehen jedoch weder Port-

landit noch Ettringit. Dies ist ähnlich der Beobachtungen von Guerrero et al. [2]. Aus Brownmillerit und Quarz bilden sich Katoit ähnliche Phasen (Gleichung 10).

$$3\,CaO \cdot Al_2O_3\,(\text{Brownmillerit}) + x\,SiO_2 + y\,H_2O \rightarrow 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot x\,SiO_2 \cdot y\,H_2O\,(\text{Katoit ähnliche Phase}) \quad (10)$$

$$FeO_4\,(\text{Magnetit}) + MgO\,(\text{Periklas}) + 2\,Al_2O_3 + 6\,SiO_2 + H_2O \rightarrow FeO_4 \cdot MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot H_2O\,(\text{Ferrogedrite}) \quad (11)$$

Auf Grund des hohen Eisengehalts (10 M.-%) bildet sich zusätzlich Ferrogedrit (Gleichung 11). Goni et al. finden ebenfalls eine eisenhaltige Calciumaluminatsilikathydratphase [4]. Die Temperatur der hydrothermalen Behandlung zeigt keinen signifikanten Einfluss. Die Calcinierung des Zwischenprodukts führt zum Abbau der Katoit ähnlichen Phase und des Ferrogedrits. Mayenit bildet sich. Es gibt zudem Anzeichen für die Bildung geringer Anteile von hydraulisch aktivem Belit. Ishida et al. finden bei ihren Untersuchungen Belit mit einer gering ausgeprägten Kristallisation. Ein Detektion mittels XRD ist erschwert. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass Belit in sehr feinkristalliner und/oder röntgenamorpher Form vorliegt. Die Calcinierungstemperatur hat keinen merklichen Einfluss auf die Phasenbildung. Gehlenit und Quarz bleiben vermutlich über den gesamten Prozess unverändert, da ihr Reflexmuster mit Ausnahme des Quarzreflexes zwischen 26-27 ° nahezu bestehen bleibt.

Die Braunkohlenflugasche im Ausgangszustand hat trotz ähnlicher Korngrößenverteilung eine geringere spezifische Oberfläche (0,8 m²/g) als die Oberfläche der Papierasche (4 m²/g). Die Braunkohlenflugasche scheint kompakter und weniger porös. Die zweistufige Behandlung der Braunkohlenflugasche führt zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche auf 6 m²/g und damit zu einer Steigerung der Reaktionsfähigkeit.

5. Zusammenfassung

Zwei CaO-reiche Reststoffe (Papierasche, Braunkohlenflugasche) wurden durch eine hydrothermale Behandlung mit anschließender Calcinierung aufbereitet. Das Ziel war die hydraulische Aktivierung der Reststoffe. Die hydrothermale Behandlung diente dabei der Bildung des Zwischenproduktes Calciumsilikathydrat (C-S-H), das durch die anschließende Calcinierung zu hydraulisch aktivem Belit dehydratisieren sollte. Beide Reststoffe bildeten durch die hydrothermale Behandlung neben den röntgenamorphen C-S-H-Phasen überwiegend Katoit ähnliche Phasen (kristalline aluminiumhaltige C-S-H-Phasen) aus. Durch den Brennprozess und die damit einhergehende Dehydratation der Hydratphasen entwickelte sich hydraulisch aktives Belit. Durch den hohen Al_2O_3-Gehalt in den Reststoffen entsteht zusätzlich hydraulisch aktives Mayenit. Die Papierasche ist demnach besser geeignet zur hydrothermalen Synthese von hydraulisch aktiven Phasen als die untersuchte Braunkohlenflugasche. Sie bildete im Vergleich zur Braunkohlenflugasche größere Gehalte an Belit und Mayenit aus.

Literatur

[1] W. Kurdowski, S. Duszak, and B. Trybalska, "Belite produced by means of low-temperature synthesis," *Cement and Concrete Research,* vol. 27, pp. 51-62, Jan 1997.

[2] A. Guerrero, S. Goni , I. Campillo, and A. Moragues, "Belite Cement Clinker from Coal Fly Ash of High Ca Content. Optimization of Synthesis Parameters," *Environmental Science and Technology,* vol. 38, pp. 3209-3214, 2004.

[3] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, and P. Clastres, "Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method," *Cement & Concrete Composites,* vol. 53, pp. 170-177, Oct 2014.

[4] S. Goni, A. Guerrero, M. P. de Luxan, and A. Macias, "Dehydration of pozzolanic products hydrothermally synthesized from flyash: microstructure evolution," *Materials Research Bulletin,* vol. 35, pp. 1333-1344, Jun 2000.
[5] K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, and P. Chindaprasirt, "Synthesis of belite cement from lignite fly ash," *Ceramics International,* vol. 35, pp. 2415-2425, Aug 2009.
[6] G. J. G. Gluth, C. Lehmann, K. Rübner, and H.-C. Kühne, "Reaction products and strength development of wastepaper sludge ash and the influence of alkalis," *Cement & Concrete Composites,* vol. 45, pp. 82-88, Jan 2014.
[7] J. Bai, A. Chaipanich, J. M. Kinuthia, M. O'Farrell, B. B. Sabir, S. Wild, and M. H. Lewis, "Compressive strength and hydration of wastepaper sludge ash-ground granulated blastfurnace slag blended pastes," *Cement and Concrete Research,* vol. 33, pp. 1189-1202, Aug 2003.
[8] P. Segui, J. E. Aubert, B. Husson, and M. Measson, "Characterization of wastepaper sludge ash for its valorization as a component of hydraulic binders," *Applied Clay Science,* vol. 57, pp. 79-85, Mar 2012.
[9] G. Fava, M. L. Ruello, and V. Corinaldesi, "Paper Mill Sludge Ash as Supplementary Cementitious Material," *Journal of Materials in Civil Engineering,* vol. 23, pp. 772-776, Jun 2011.
[10] B. Franke, "Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,* vol. 247, pp. 180-184, 1941.
[11] H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki, and T. Mitsuda, "Low-temperature synthesis of beta-Ca2SiO4 from hillebrandit," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 75, pp. 2427-2432, Sep 1992.
[12] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari, and Z. Derriche, "Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity," *Cement and Concrete Research,* vol. 39, pp. 559-565, Jul 2009.
[13] W. M. Jiang and D. M. Roy, "Hydrothermal processing of new fly-ash cement," *American Ceramic Society Bulletin,* vol. 71, pp. 642-647, Apr 1992.
[14] F. W. Locher, W. Richartz, and S. Sprung, "Erstarren von Zement Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung," *Zement Kalk Gips,* vol. 29, pp. 435-442, 1976.

Ansprechpartner/ Autors:

Maria Barthel maria.barthel@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Fachbereich 7.4 Baustofftechnologie
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Link, T., Bellmann, F., Ludwig, H.M., Ben Haha, M.

Reaktivität von Niedertemperatur Belit-Bindern

A

1. Einleitung

Die Vorteile von Belit Zementen sind weithin bekannt. Der Vergleich zu C_3S, der Hauptklinkerphase des Portlandzementes zeigt, dass die Bildungsenthalpie deutlich geringer ist (ca. 25 %). C_2S bildet C-S-H Phasen effektiver und erzeugt daher eine dichtere Hydrat-Matrix, was in einer besseren Dauerhaftigkeit resultiert [1]. Weiterhin ist die spezifische Wärmefreisetzung während der Hydratation geringer als bei C_3S oder Portlandzement, dies resultiert in geringerer thermischer Beanspruchung bei der Erhärtung.
Da Belit Zementen aus Hochtemperatursynthese jedoch im Allgemeinen sehr reaktionsträge sind und im jungen Alter nur geringe Hydratationsgrade erreicht, können diese Vorteile nicht oder nur begrenzt ausgenutzt werden.
Niedertemperatursynthesen von Belit Bindern haben jedoch gezeigt, dass der Nachteil der geringen Reaktivität überwunden werden kann. Eine vielversprechende Methode ist die thermische Aktivierung von α-C_2SH [2, 3]. Derzeit befindet sich dieser Herstellungsprozess in der Entwicklungsphase im Labormaßstab.
Aus vorherigen Untersuchungen [3] ist bekannt, dass die Reaktivität des Belits maßgeblich von der Aktivierungstemperatur beeinflusst wird. Temperaturen von ca. 420 °C führen zur höchsten Reaktivität. Höhere Temperaturen verringern die Reaktivität. Nach Aktivierung bei 420 °C wurde aus der Hydratationswärmeentwicklung ein Hydratationsgrad von ca. 90 % nach 3 Tagen bestimmt. Hauptbestandteile solcher reaktiven Belit-Binder sind ein röntgenamorpher Anteil und x-C_2S. In Abhängigkeit der Brennbedingungen können weiterhin β-C_2S und γ-C_2S auftreten.
Die Gründe für die außergewöhnlich hohe Reaktivität sind noch nicht vollständig geklärt. Die hohe spezifische Oberfläche und die plattige Form der Partikel beeinflussen die Reaktivität sicherlich positiv, können aber nicht die einzigen Gründe sein. Es wurde gezeigt, dass Binder mit der gleichen spezifischen Oberfläche und gleicher Morphologie, die jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, deutlich unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Z.B zeigte ein Binder der bei 800°C hergestellt wurde eine um 200 J/g geminderte Wärmefreisetzung nach 3 Tagen als ein Binder der bei 420 °C hergestellt wurde [3].
In dieser Studie wurde untersucht in wie weit die Reaktivität von hochreaktivem C_2S durch zementäre Materialeien beeinflusst wird. Untersuchte Materialien waren C_3S, C_3A, $Ca(OH)_2$, nano-SiO_2, Bassanit, Alkalisulfat und Portlandzement.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Alpha-Dikalzium Silikat Hydrat wurde aus $Ca(OH)_2$ und nano-SiO_2, 5 % α-C_2SH Keimen und endionisiertem Wasser synthetisiert. Das molare Verhältnis $Ca(OH)_2/SiO_2$ war 2. Die Feststoffe wurden trocken homogenisiert und anschließend mit Wasser (w/s=2) zu einer Paste angemischt. Diese Mischung wurde in einem Autoklaven bei 20 Bar für 20 h bei Sattdampfatmosphäre behandelt. Das Syntheseprodukt wurde filtriert und bei 80 °C getrocknet.
Der Binder wurde schließlich durch thermische Aktivierung bei 420 °C für 1 h in einem Muffelofen hergestellt.

Teile dieses Binders wurden anschließend mit den zu untersuchenden zementären Materialien vermischt und homogenisiert. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1 Mischungsverhältnisse der Interaktionsversuche

Additiv	Anteil [Masse %]
C_3S	10
Portlandzement	5, 20, 80, 100
nano-SiO_2	10
$Ca(OH)_2$	20
C_3A	3
Bassanit	2
(Bassanit + C_3A) 1:3 (molar)	20

Die chemische und mineralogische Zusammensetzungen (Berechnung nach Bogue) des Portlandzementes (CEM I 42,5 R) sind in Tabelle 2 dargestellt. Die spezifische Oberfläche betrug 4770 cm²/g nach Blaine. Das verwendete $Ca(OH)_2$ war mit 13 % Kalzite verunreinigt.

Tab. 2 Chemische und mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementes

Oxid	Anteil [Masse %]
SiO_2	21,6
Al_2O_3	4,6
Fe_2O_3	2, 3
CaO	63,4
MgO	1,5
TiO_2	0,17
MnO	0,03
K_2O	1,32
Na_2O	0,29
SO_3	3,1
CaO_{frei}	0,9

Klinker-phase	Anteil [Masse %]
C_3S	47,2
C_2S	26,3
C_3A	8,3
C_4AF	7,0

2.2. Untersuchungen

Die Hydratationsprozesse des reinen Binders und der Mischungen wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht (ToniCal Trio, Toni Technik, Deutschland). Durch die hohe Feinheit und spezielle Partikelmorphologie wurde ein Wasser/Binder-Wert von 1,4 verwendet. Der reine Portlandzement sowie die Mischungen mit 80 % Portlandzement wurden hingegen mit einem w/z Wert von 0,6 angemacht um Bluten zu verhindern. Die Messung erfolgte für 72 h. Die Genauigkeit beträgt nach dieser Zeit ± 10 J/g.

α-C_2SH, Belit-Binder und die Hydratationsprodukte der Mischungen wurden hinsichtlich Morphologie und Phasenbestand untersucht.
Für die Untersuchung der Hydratationsprodukte wurden Pasten mit einem w/z Wert wie bei der DCA Messung hergestellt und für 7 d bei 25 °C gelagert. Die Hydratation wurde anschließend durch trocknen auf einer 40 °C warmen Messingplatte im Trockenschrank abgestoppt.
Der Phasenbestand wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei kam ein Siemens D5000 Diffraktometer (Bragg Brentano Geometrie, energie dispersiever Sol-x Detektor, Kupferanode, 40 kV 40 mA) zum Einsatz. Um auch röntgenamorphe Anteile quantifizieren zu können wurde die externe Standardmethode [4, 5] eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [3].
Weiterhin wurden α-C_2SH und Hydratationsprodukte mit Hilfe von simultaner TGA/DSC untersucht (SDT Q600, TA Instruments, USA). Die Messung erfolgte von 25-1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min und Stickstoffspühlung (100 ml/min). Der Portlandit Gehalt wurde aus dem charakteristischen Masseverlust bei 450 °C berechnet.
Die Morphologie von α-C_2SH und Hydratationsprodukten ausgewählter Mischungen wurde mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (Electron Microscope Nova NanoSEM 230, Philips/FEI) unter geringer Beschleunigungsspannung (2 kV) und Hochvakuum untersucht. Das Alter der hydratatisierten Proben betrug ebenfalls 7 d, es erfolgte jedoch kein Abstoppen.
Die BET Oberfläche des α-C_2SH und Belit-Binders wurde mit Stickstoffadsorption bestimmt (SA 3100, Beckmann Coulter, USA).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese des hochreaktiven Belit-Binders

Das Röntgendiffraktogramm (Abb.1) zeigt eine hohe Reinheit des synthetisierten α-C_2SH. Die Rietveldverfeinerung ergab 97 % α-C_2SH, 1 % Kalzit und 2 % röntgenamorphe Anteile. Die Probe ist sehr fein und weist eine Oberfläche von 5,2 m²/g auf. Das α-C_2SH besteht aus plattigen Kristallen die meist größere Agglomerate bilden. TGA/DSC zeigte einen Masseverlust von 10,8 % was etwas über der stöchiometrischen Wassermenge von 9,5 % liegt.
Nach dem Tempern bei 420 °C zeigt die Röntgenanalyse (Abb. 1), dass α-C_2SH nahezu vollständig zersetzt wurde. Es ergab sich ein Phasenbestand von 51 % röntgenamorphen Material, 41 % x-C_2S, 5 % γ-C_2S und 3 % α-C_2SH.
Die thermische Entwässerung führt zu keiner Änderung der Partikelmorphologie (siehe Abb. 2). Die Oberfläche steigt jedoch auf 6,1 m²/g an. Die Partikelgrößenverteilung zeigt einen d_{50} Wert von 5,2 µm.

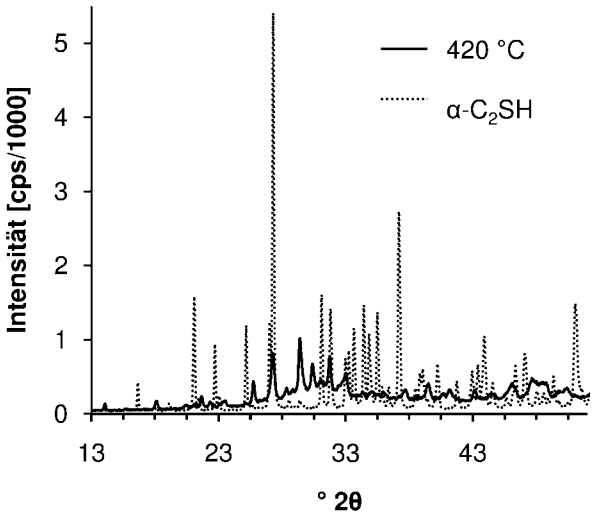


Abb.1: Röntgendiffraktogramme von α-C_2SH und bei 420°C hergestellten hochreaktiven Belit.

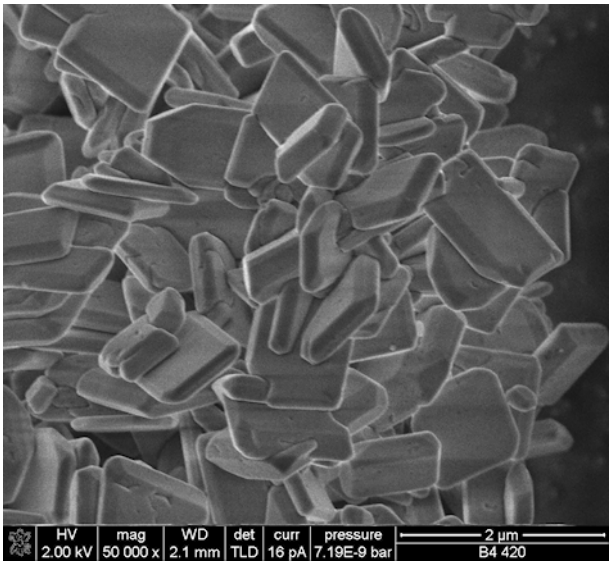


Abb. 2: Morphologie von hochreaktiven Belit

3.2 Hydratationskinetik

Der synthetisierte Belit-Binder ist sehr reaktiv. Die DCA Messung zeigt (Abb. 3), dass die Accelerationsperiode bereits nach ca. 1,5 Stunden beginnt. Die größte Wärmefreisetzung findet zwischen 3 und 14 Stunden statt. Diese Periode ist mit der Hydratation des röntgenamorphen Anteils verbunden. Nach etwa 14 Stunden zeigt die Wärmeflusskurve eine Schulter, die mit der Reaktion des x-C_2S assoziiert ist. Die Hydratation ist nach ca. 40 Stunden abgeschlossen. Aus der Gesamtwärme von 246 J/g lässt sich mit Hilfe der spezifischen Hydratationsenthalpie (262 J/g [6]) von β-C_2S ein Hydratationsgrad von ca. 90 % abschätzen.

Der hochreaktive Belit reagiert schneller als der untersuchte Portlandzement. In Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses beeinflusst der Portlandzement die Reaktion des Belit-Binders. Die Zugabe von 5 und 20 % Portlandzement verzögern den Start der Accelerationsperiode um ca. 4 Stunden. Die maximalen Wärmeraten fallen geringer aus als die Superposition aus beiden Komponenten vermuten lässt. Weiterhin ist der Anstieg der Wärmerate, besonders im Falle von 20 % Portlandzement Zugabe, geringer. Dies deutet auf ein verändertes Wachstumsverhalten den C-S-H Phasen hin.

Die Wärmeentwicklung bei der Hydratation der Mischung mit 80 % Portlandzement wird durch den Portlandzement dominiert. Der Wärmefluss in den ersten 12 Stunden entspricht nahezu dem puren Portlandzement. Der gegenüber Portlandzement erhöhte Wärmefluss zwischen 12 und 20 Stunden deutet auch in diesem Falle auf eine verzögerte Reaktion des Belits hin.

Trotz der verzögernden Wirkung des Portlandzementes auf die frühe Belit Hydratation ist die Gesamtwärmemenge und damit der Hydratationsgrad nach 3 Tagen nicht vermindert. Dies wird durch den Vergleich der Wärmemengen der jeweiligen Komponenten mit der gemessenen Wärmemenge der Mischungen deutlich. Tabelle 3 zeigt, dass im Falle von 80 % Portlandzement Zugabe sogar eine Steigerung der gemessenen Wärmemenge, gegenüber der aus der Summe der Komponenten berechneten, erreicht wurde.

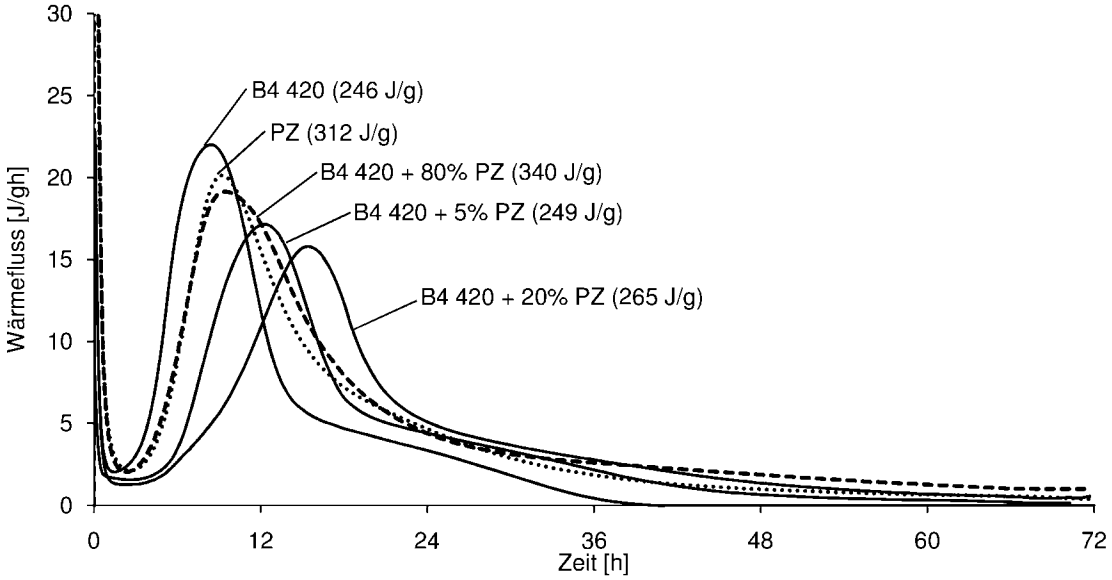


Abb. 3: Hydratationswärmeentwicklung von hochreaktiven Belit (B4 420), Portlandzement sowie Mischungen aus Belit und Portlandzement.

Tab. 3: Berechnung der Hydratationswärmen aus den Komponenten.

Belit		Portlandzement		Gesamtwärme nach 3 d	
Anteil	Zugehörige Wärmemenge	Anteil	Zugehörige Wärmemenge	Aus Komponenten berechnet	Gemessen
[Masse %]	[J/g]	[Masse %]	[J/g]	[J/g]	[J/g]
100	246	0		246	246
95	234	5	16	249	249
80	197	20	62	259	265
20	49	80	250	299	340
0	0	100	312	312	312

Der Einfluss von C_3A, Bassanite sowie einer Mischung aus diesen beiden Materialien auf die Wärmeentwicklung ist in Abb.4 dargestellt. Die Zugabe von Bassanit verzögert die Accelerationsperiode um etwa 3 Stunden ohne die Gesamtwärme nach 3 Tagen (innerhalb der Messgenauigkeit) zu ändern. Diese Verlängerung der Induktionsperiode passt zu Ergebnissen von Quennoz [7] der die Interaktion von C_3S und Gips untersuchte. Im Gegensatz dazu stehen Ergebnisse von Valentini [8], der keinen Einfluss von Gips auf die Induktionsperiode fand.

Die Zugabe von C_3A zeigt nur einen geringen Einfluss auf das Hydratationsverhalten von Belit.

Die Zugabe von C_3A und Bassanit verändert die Wärmeentwicklung deutlich. Nach etwa 3 Stunden zeigt sich ein zusätzliches Maximum was vermutlich mit der Bildung von Gips assoziierte ist. SEM Aufnahmen sowie XRD Ergebnisse bestätigen die Bildung von Gips (nach 7 d). Durch dieses zusätzliche Maximum im Wärmefluss lässt sich der Start der Accelerationsperiode der Belit Hydratation nicht bestimmen. Das spätere Erreichen des, mit dem röntgenamorphen Anteil assoziierten Maximums und der geminderte Anstieg des Wärmeflusses zuvor, deuten aber auch auf eine Verlängerung der Induktionsperiode hin.

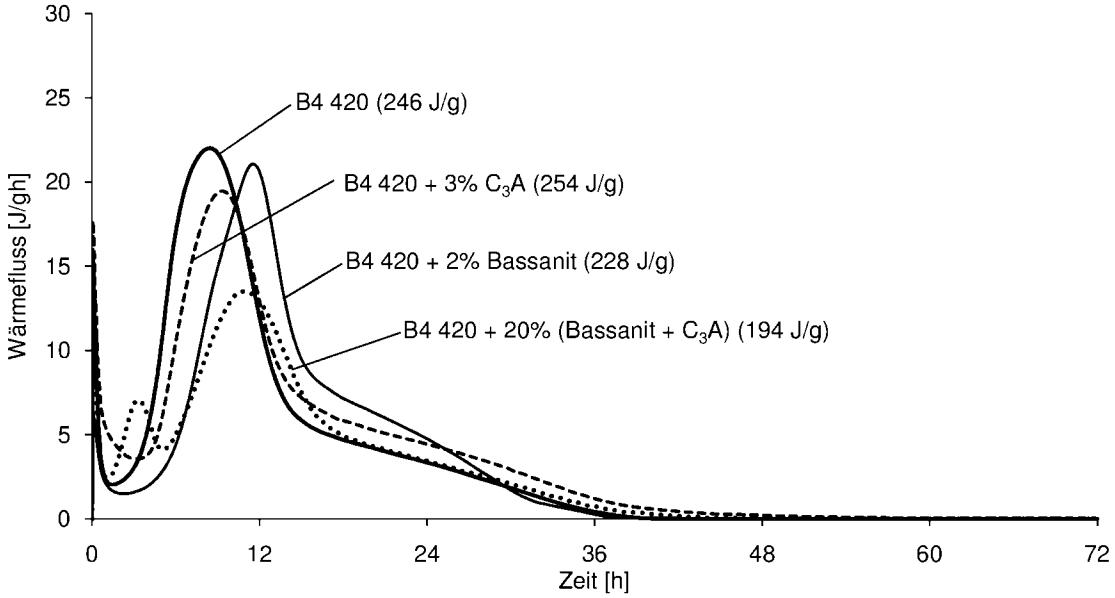


Abb. 4: Hydratationswärmeentwicklung von hochreaktiven Belit (B4 420), sowie Mischungen aus Belit und C_3A, Bassanit und (C_3A+ Bassanit).

Der Einfluss von C_3S, $Ca(OH)_2$ und SiO_2 auf die Hydratationswärmeentwicklung von Belit ist in Abb.5 dargestellt. Der Vergleich zu dem untersuchten reinem C_3S zeigt, dass der Belit deutlich schneller reagiert. Die Wärmerate der Mischung aus Belit und C_3S endspricht weitgehend der Überlagerung beider Teilreaktionen. Es scheint also keine Beeinflussung der Belit Reaktion stattzufinden.
Das nano-SiO_2 führt zu einer sehr starken Beschleunigung der Belit Reaktion. Das erste Maximum (Anfangshydrolyse) ist sehr stark erhöht. Die Induktionsperiode verschwindet. Die hohen Wärmeraten in den ersten Stunden deuten auf die Bildung größerer Mengen C-S-H bereits während dieses Zeitraums hin. Im Gegensatz zum reinen Belit ist die Reaktion nicht nach ca. 40 h beendet, sondern dehnt sich über mindestens 3 Tage aus. Die Gesamtwärmeentwicklung ist erhöht.
Diese Beschleunigende Wirkung von Silika ist für Portlandzement und C_3S bereits bekannt [9-12]. Die Wirkung wird vor allem auf die Bildung von C-S-H Keimen auf der Silikaoberfläche zurückgeführt. Weiterhin begünstigt der Verbrauch an Ca^{+2} Ionen aus der Lösung das weitere auflösen den Binders.
Portlandit zeigt nur einen geringen Effekt auf den Hydratationsverlauf. Die Accelerationsperiode startet etwas früher und die Wärmeentwicklung dauert etwas länger an. Die Gesamtwärmeentwicklung entspricht der Erwartung, die sich aus der Verdünnung des Belits um 20 % ergibt.

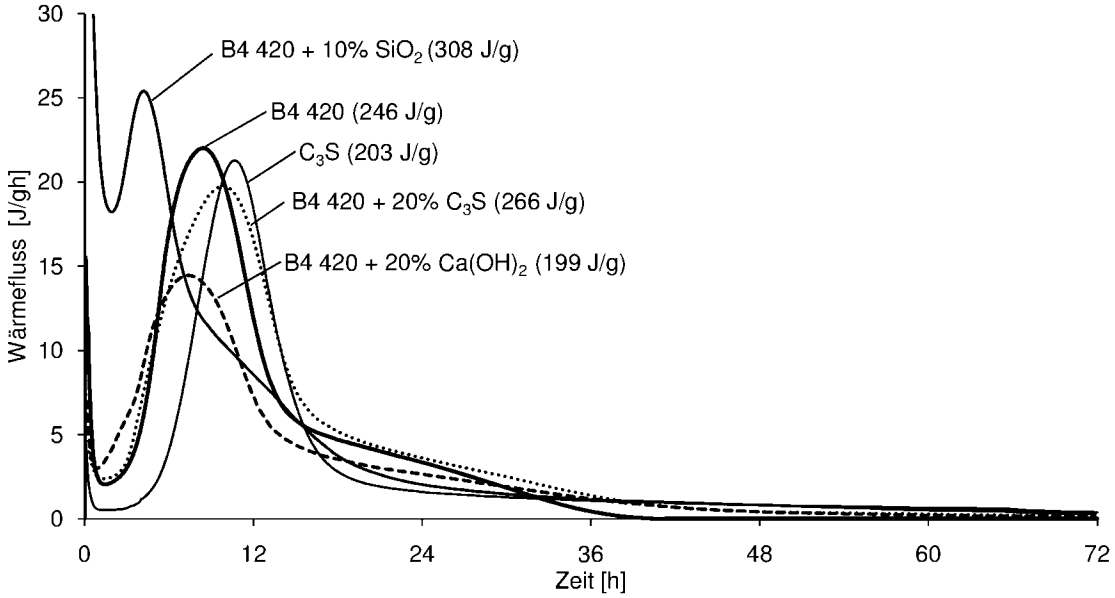


Abb. 5: Hydratationswärmeentwicklung von hochreaktiven Belit (B4 420), C_3S sowie Mischungen aus Belit und C_3S, $Ca(OH)_2$ und nano-SiO_2.

Um die Hydratationsgeschwindigkeit des Belits im Vergleich zu C_3S und Portlandzement darzustellen, wurde aus der Wärmeentwicklung der jeweilige Hydratationsgrad berechnet (siehe Abb. 6). Da Portlandzement ein Mehrkomponenten Bindemittel ist und alle Phasen unterschiedliche Hydratationsgeschwindigkeiten haben stellt die Berechnung des Hydratationsgrades nur eine grobe Näherung dar. Die Spezifische Wärmemengen zur vollständigen Hydratation wurde nach Taylor [6] anhand der Klinkerzusammensetzung abgeschätzt.
Nach 3 Tagen zeigt sich, dass hochreaktiver Belit im Vergleich zum untersuchten C_3S einen mehr als doppelt so hohen Hydratationsgrad erreicht. Im Vergleich zum untersuchten Portlandzement erreicht hochreaktiver Belit einen etwa 40 % höheren Hydratationsgrad.

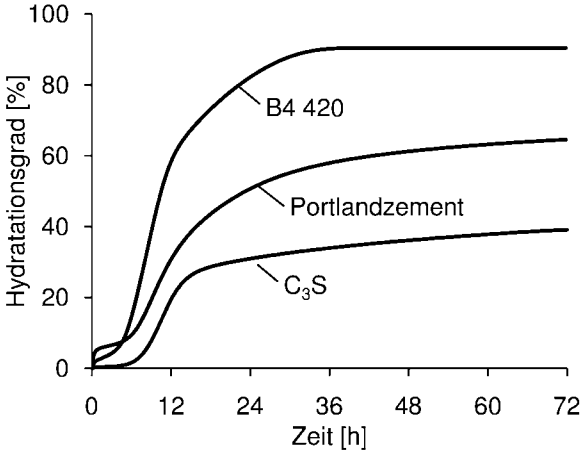


Abb 6 Entwicklung des Hydratationsgrades von hochreaktiven Belit, Portlandzement und C_3S.

3.3 Hydratationsprodukte

Ein Überblick über die TGA/DSC und XRD Untersuchung der hydratisierten Proben ist in Tab. 4 gegeben.

Tab. 4 Untersuchung der Hydratationsprodukte mittels TGA und XRD nach 7 d.

Probe	**GV (25-1000°C)** *[Masse %]*	**Portlandit-gehalt** *[Masse %]*	**Kalzit-gehalt** *[Masse %]*	**Phasen aus XRD** *qualitativ*
B4 420	25,1	8,2	-	γ, α, P
+ 20 % PZ	29,9	13,3	2	γ, α, P, E
+10 % SiO_2	29,2	-	-	α
+20 % CH	25,0	18,9	5	γ, α, P, C
+2 % Bassanit	26,7	5,6	-	γ, α, P
+3 % C_3A	26,1	11,8	-	γ, α, P
+20 % (Bassanit + C_3A 3:1(mol))	27,0	4,7	-	γ, α, P, E, G, C_3A
+20 %C_3S	32,6	11,33	-	γ, α, P
Legende zu den XRD Ergebnissen: γ = γ-C_2S, α = α-C_2SH, P = Portlandit, E = Ettringit, C = Kalzit, G =Gips				

Der reine Belit-Binder bildet bei der Hydratation C-S-H und $Ca(OH)_2$. Die Morphologie der C-S-H Phasen ist nadelig, häufig sind mehrere „Nadeln“ gleich orientiert und bilden Bündel. Aus dem gebildeten $Ca(OH)_2$-Anteil lässt sich, unter der Annahme, dass der röntgenamorphe Anteil vollständig reagiert, ein Ca/Si Verhältnis der C-S-H Phasen von 1,7 ± 0,1 ableiten.
In der hydratatisierten Probe mit 20 % Portlandzement finden sich neben C-S-H und Portlandit zusätzlich noch Ettringit. Die einzelnen C-S-H Phasen sind im Elektronenmikroskop weniger deutlich zu erkennen als beim reinen Belit, die Morphologie scheint aber unverändert.

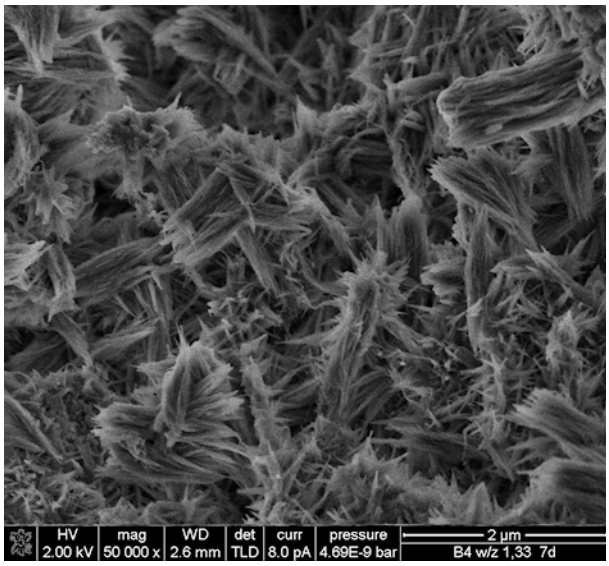


Abb. 7 C-S-H Phasen aus Belit, Alter 7d.

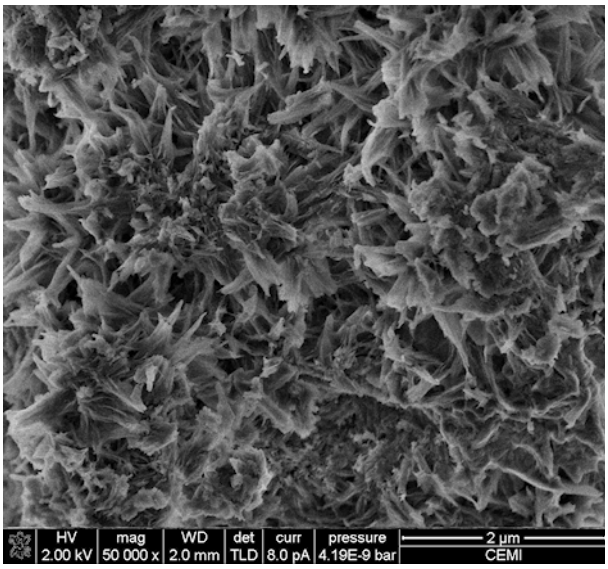


Abb. 8 Hydratationsprodukte von Belit +20 % Portlandzement, Alter 7d.

Die Hydratationsprodukte von Belit und 2 % Bassanit unterscheiden sich nur geringfügig von reinem Belit. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abb. 9) zeigen keine Veränderung der Morphologie der C-S-H Phasen. Der geringere Portlandit Gehalt deutet auf ein leicht gesteigertes Ca/Si Verhältnis hin.
Auch die Zugabe von C_3A zeigt nur einen geringen Einfluss auf die Hydratationsprodukte. Die Morphologie der C-S-H Phasen scheint unverändert (Abb. 10). Der erhöhte Portlandit Gehalt deutet aber ein gesenktes Ca/Si Verhältnis an. Zusätzlich zeigen die elektronenmikroskopischen Untersuchungen hexagonale Platten. EDX Analysen ergaben hohe Aluminiumgehalte in den Regionen in denen diese Platten lagen. Daher scheinen diese Platten Hydratationsprodukte des C_3A zu sein.

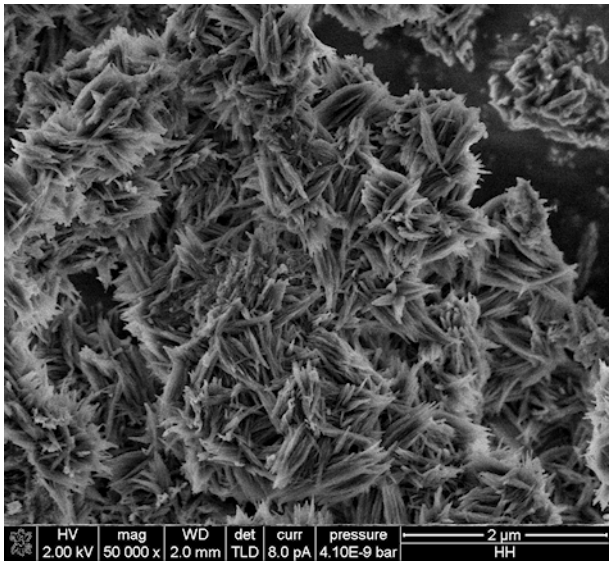


Abb. 9 Hydratationsprodukte von Belit und 2 % Bassanit, Alter 7d.

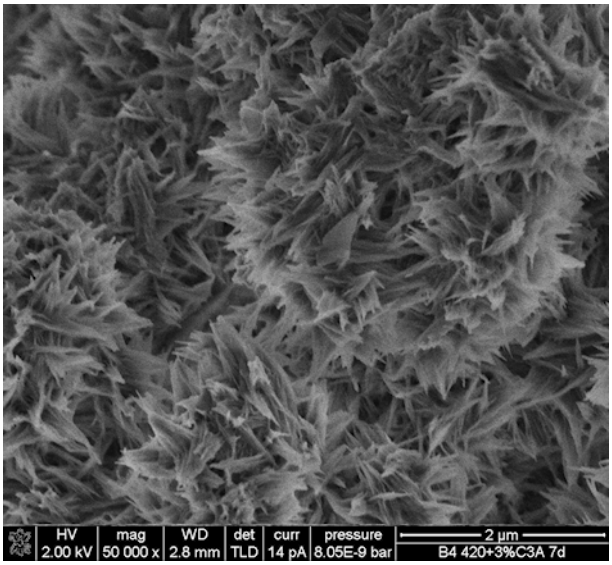


Abb. 10 Hydratationsprodukte von Belit und 3 % C_3A, Alter 7d.

Die Hydratationsprodukte der Mischung mit C_3A und Bassanit sind C-S-H, Portlandit, Gips und Ettringit. Weiterhin wurde unreagiertes C_3A gefunden. Abb 11 zeigt einen

großen Gipskristall und C-S-H Phasen. Die Ettringit Kristalle sind Prismatisch mit Durchmessern von unter 100 nm und Längen von ca. 500 nm.
Das nano-SiO_2 hat einen deutlichen Einfluss auf die Hydratationsprodukte. Portlandit ist vollständig durch die puzzolanische Reaktion verbraucht. Die Morphologie der C-S-H Phasen ist folienartig. Dies deutet auf eine deutliche Senkung des Ca/Si Verhältnisses hin. Aus der Massebilanz lässt sich unter der Annahme vollständiger Hydratation und vollständigen Umsatzes des nano-SiO_2 ein Ca/Si Verhältnis von 1,5 berechnen. Durch das zugegebene SiO_2 wurde auch das sonst reaktionsträge γ-C_2S vollständig umgesetzt.

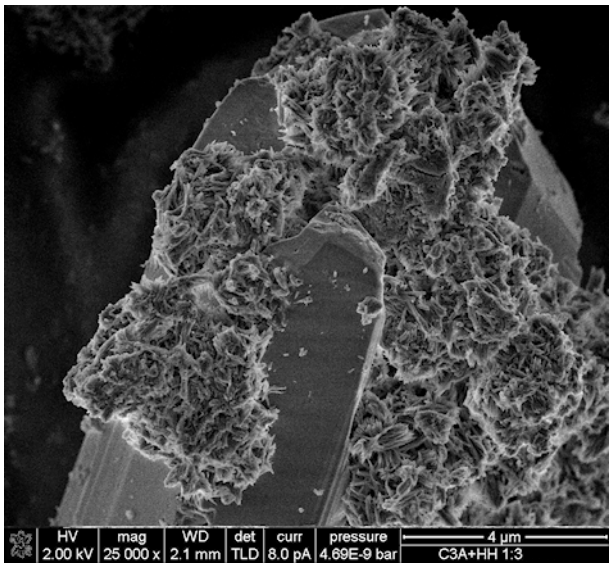


Abb. 11 Hydratationsprodukte von Belit und 20 % (C_3A+Bassanit), Alter 7d.

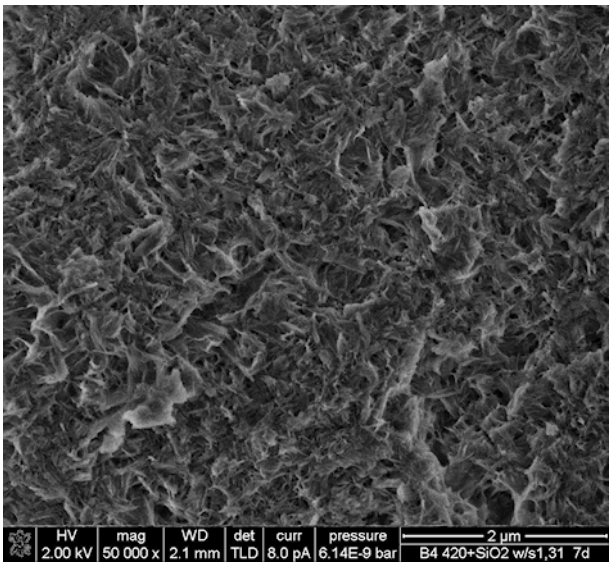


Abb. 12 Hydratationsprodukte von Belit und 10 % nano-SiO_2, Alter 7d.

Die Zugabe von 20 % Portlandite ändert die Hydratationsprodukte nicht. Die C-S-H Phasen wachen in unveränderter Morphologie zum Teil auch auf den Portlandite Kristallen auf (Abb. 13).
Die Untersuchungen zeigen keinen Einfluss von C_3S auf die Hydratationsprodukte des C_2S. Der gesteigerte Portlanditgehalt der gemessen wurde ist auf die Reaktion des C_3S zurückzuführen. Die C-S-H Morphologie ist unverändert (Abb.14). Es konnte nicht zwischen C-S-H aus C_2S und C_3S unterschieden werden.

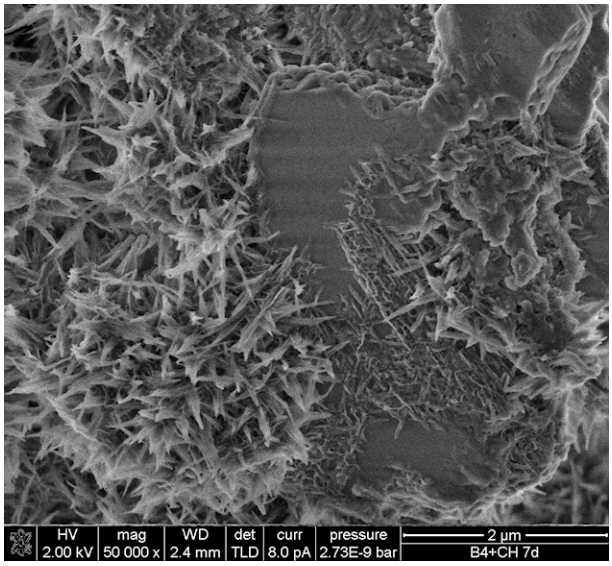


Abb. 13 Hydratationsprodukte von Belit und 20 % Portlandit, Alter 7d..

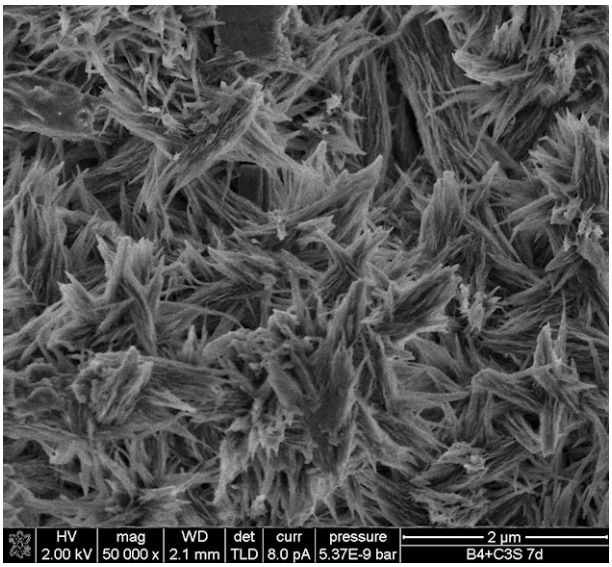


Abb. 14 Hydratationsprodukte von Belit und 20 % C_3S, Alter 7d.

4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen weisen auf eine gute Kompabilität von hochreaktiven C_2S mit den getesteten zementären Materialien (Portlandzement, C_3S, C_3A, $Ca(OH)_2$, Bassanit und nano-SiO_2) hin. Die Untersuchungen der Hydratationskinetik ergaben, dass Portlandzement und Bassanit zur Steuerung der frühen Hydratationsentwicklung eingesetzt werden könnten. Damit besteht die Möglichkeit eine längere Offenheit des Systems zu erreichen und dadurch die Verarbeitungseigenschaften zu optimieren.
Nano-SiO_2 beschleunigt in der verwendeten Dosierung den Belit-Binder sehr stark, so dass eine normale Verarbeitung im Bauwesen ohne weitere Maßnahmen nicht möglich wäre. Diese Kombination bietet aber ein großes Potenzial für spezielle Anwendungen bei der eine sehr schnelle Festigkeitsentwicklung erforderlich ist.
Die Morphologie der aus hochreaktiven C_2S gebildeten C-S-H Phasen ist nadelig. Das C/S Verhältnis liegt etwa bei 1,7. Das gebildete Portlandit bietet ein gutes Potenzial zur Passivierung von Bewährungsstählen.
Mit Ausnahme von nano-SiO_2 bewirken die getestet Materialien keine Änderung der C-S-H Morphologie. Nano-SiO_2 führt jedoch zu folienartigen C-S-H Phasen. Die Massebilanz deutet eine Senkung des Ca/Si-Verhältnisses auf etwa 1,5 an.

Literatur

[1] Chatterjee, A.K.: *High belite cements--Present status and future technological options: Part I*, Cement and Concrete Research, Vol. 26 (1996), pp 1213-1225

[2] Ishida, H., et al.: *α-dicalcium silicate hydrate: Preparation, decomposed phase, and its hydration*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76 (1993), pp 1707-1712

[3] Link, T., et al.: *Reactivity and phase composition of Ca_2SiO_4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate*, Cement and Concrete Research, Vol. 67 (2015), pp 131-137

[4] Jansen, D., et al.: *Does ordinary portland cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method*, Powder Diffraction, Vol. 26 (2010), pp 31-38

[5] O'Connor, B.H. and M.D. Raven: *Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures*, Powder Diffraction, Vol. 3 (1988), pp 2-6

[6] Taylor, H.F.W.: *Cement chemistry*. 2. ed., repr ed. 2003, London: Telford Publ. XVIII, 459 S

[7] Quennoz, A. and K.L. Scrivener: *Interactions between alite and C_3A-gypsum hydrations in model cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 44 (2013), pp 46-54

[8] Valentini, L., et al.: *In-Situ XRD Measurement and Quantitative Analysis of Hydrating Cement: Implications for Sulfate Incorporation in C-S-H*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. (2015), pp

[9] Land, G. and D. Stephan: *The influence of nano-silica on the hydration of ordinary portland cement*, Journal of Materials Science, Vol. 47 (2012), pp 1011-1017

[10] Singh, L.P., et al.: *Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I*, Construction and Building Materials, Vol. 74 (2015), pp 278-286

[11] Singh, L.P., et al.: *Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review*, Construction and Building Materials, Vol. 47 (2013), pp 1069-1077

[12] Senff, L., et al.: *Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars*, Construction and Building Materials, Vol. 23 (2009), pp 2487-2491

Ansprechpartner

Dipl..-Ing. Tim Link Tim.Link@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

P. Krivenko, O. Kovalchuk, G. Vozniuk, A. Goncharova

DEFORMATION PROPERTIES OF ALKALI ACTIVATED MATERIALS

Abstract

The paper covers the results of tests of deformation properties of the hybrid alkali activated cements containing fly ash (further, hybrid AAC) for the use of the AAC concretes in various applications. The AAC compositions, AAC concrete mix design and technologies for producing low-shrinkage and expansion materials, for example, for filling expansion joints are provided together with description of technologies that have been applied, properties are reported and discussed below.
The results of study allowed to conclude that the developed compositions of the hybrid AAC when cured in optimal conditions had low shrinkage (about zero) thus allowing to use them in different building applications. The concretes for common use from the hybrid AAC with fly ash in optimal curing conditions showed shrinkage values between 0.3 and 0.7 mm/m, that is falling beyond the ranges required for OPC concretes and can be used in various building, including hydro engineering, structures like dams and bridges.

1. Introduction

Gypsum-calcium alumina cements as well as composite cements represent the majority of shrinkage-compensating and expansive cements. Among composite cements, the most widely spread are cements based on Portland cement clinker and expansive component (10-20 % by mass). Usually this component which allows to compensate (fully or partially) shrinkage of a cement stone is selected from aluminate and sulfoaluminate compounds and is added directly into a cement [1-11]. Studies held at the V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials (SRIBM) in Kiev, Ukraine, showed that it could be possible to reduce shrinkage of the alkali-activated cements and to produce effective materials with a minimal quantity of expensive aluminate-containing components and not to face any problems durability because of gypsum-containing components [12].
Another question is to improve properties of the AAC concretes for common use: strength, durability with maintaining stable shrinkage properties [13]. Previous experience showed that the alkali-activated cement-based materials had some problems with shrinkage and could not be widely used in monolithic concrete structures. This could be explained by the use of alkaline components in a liquid form (soluble glasses with many gel phases). As soon as the technology was developed, further nowadays the alkali activated cements and concretes can be manufactured with alkaline component in a dry form reducing shrinkage with maintaining other properties [14].

2. Experimental

2.1. Raw materials, AAC compositions, AAC concrete mix proportions

A ground granulated blast-furnace slag (ggbs) with a modulus of basicity Mb=(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)=1.15 and a fineness expressed by a Blaine specific surface area of 450.0±20.0 m^2/kg and fly ash with a fineness expressed by a Blaine specific surface area of 800.0±20.0 m^2/kg were used as major components of the shrinkage-compensating alkali- activated cements. Sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) were used as alkaline components. Portland cement CEM I 52.5 N and $Ca(OH)_2$ were used as calcium-containing additives in the AAC and $CaSO_4$ and Na_2SO_4 were used as sulfate-containing additives. Calcium aluminate cement (CAC) was used as an additive to reduce content of shrinkage-reducing additive in the AAC concretes.
The admixture “Borresperse Na” (trade name) was used as a plasticizer. Various admixtures were used to control shrinkage-expansion deformations of the AAC stone. Chemical compositions of major raw materials are given in Table 1.

Table 1:
Chemical composition of major raw materials

Basic oxides	Oxide content, % by mass			
	ggbs	fly ash	CAC	Portland cement
SiO_2	38.2	50.94	7-12	23.4
SO_3	1.15	-	-	1.03
MgO	4.58	1.98	1-1.5	0.88
Al_2O_3	4.6	24.56	45-60	5.17
MnO	0.81	0.03	-	-
CaO	48.5	2.86	38-42	64.13
FeO + Fe	1.65	-	0.5-1	4.12
Na_2O	0.45	0.69	-	0.41
K_2O	0.34	2.69	-	0.33
TiO_2	-	0.94	0.3-0.8	-
P_2O_5	-	0.02	-	-

The shrinkage-expansion deformation properties of the hybrid AAC compositions hardened in various conditions are given in Table 2.
Measurements of shrinkage-expansion deformations of the AAC stone under the procedure of the BS187:1977 were taken on cement prisms (160×40×40 mm) which hardened in the conditions of various conditions: in water and at RH= 65 %. The measurements of shrinkage-expansion deformations 12 hours after the cement specimen preparation were taken as a reference point.
The shrinkage-expansion deformations have been measured in accordance with the GB8076-2008 procedure.

Concrete mix design, kg/m^3:

- Cement – 330;
- Fine aggregate (sand) – 860;
- Coarse aggregate:

5/10 – 424;
10/20 – 636.

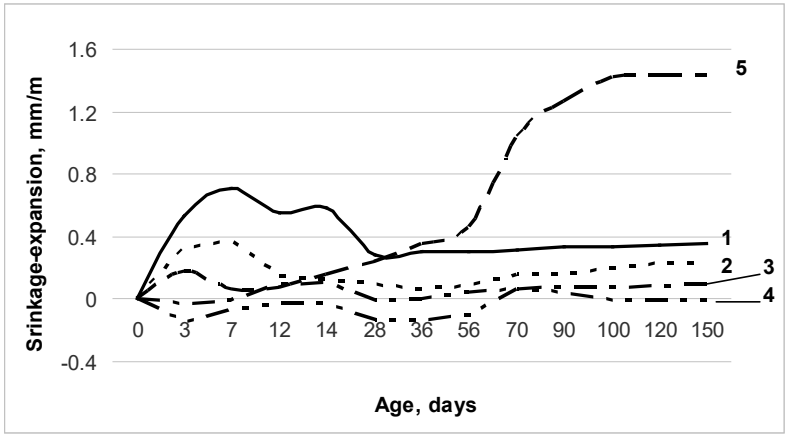
In the hybrid AAC concrete mix designing a content of the liquid phase was chosen in a such a way that to achieve a slump value of 8±1 cm.

Table 2:
The cement compositions under study

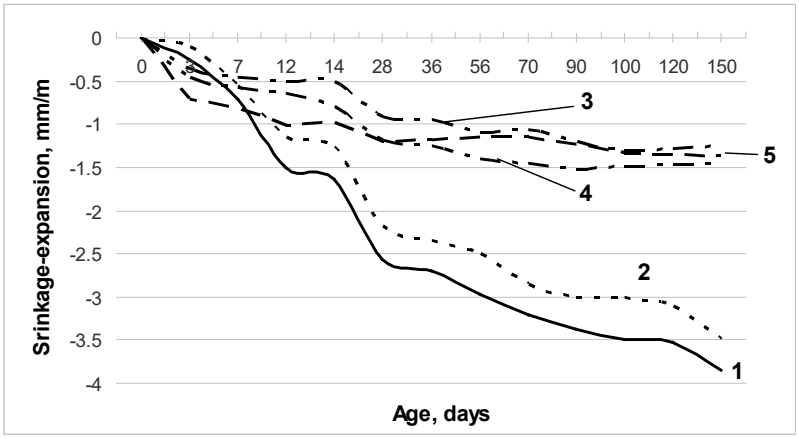
Cement composition number	Cement composition, % by mass							
	ggbs	Na_2CO_3	Na_2SO_4	$CaSO_4$	Portland cement	$Ca(OH)_2$	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	fly ash
1	95	5	-	-	-	-	-	-
2	92	5	-	-	3	-	-	-
3	72	5	5	5	-	3	-	10
4	71	5	-	5	-	3	6	10

2.2. Experimental procedures

The values of shrinkage-expansion of the hybrid AAC stone after its hardening in water are given in Fig. 1a and after its hardening at RH=65 % – in Fig. 1b.



a



b

Figure 1: Shrinkage-expansion deformations of the hybrid AAC paste after hardening in water (a) and at RH=65% vs. age.

As it follows from the obtained results, the composition No 1 has the highest expansion of the cement stone at 7 days (0.7 mm/m). This composition is taken as a reference composition. This expansion (0.7 mm/m) can be attributed to the formation of a gel phase, which swells during hardening in water, thus leading to expansion. The introduction into the hybrid AAC of the portland cement clinker leads to acceleration of the structure formation processes in the hybrid AAC stone. This conclusion is supported by the lower values of expansion of the hybrid AAC stone (0.37 mm/m) (compositions Nos 1 and 2). The introduction of the sulfate-containing and aluminosilicate additives into the AAC composition instead of portland cement clinker (the composition No 3 and 4) leads to a gradual increase in volume of the hybrid AAC stone while its hardening in water. This increase in volume correlates well with the increase in volume of the calcium aluminate cement (composition No 5). This effect can be attributed to formation of the aluminosilicate hydration products, which are present in a gel-like state and increase a volume of the hybrid AAC stone while hardening in water.

At the age of 150 days, the composition No 1 is characteristic of stabilization (0.35 mm/m) of the deformation-induced changes in volume of the cement stone. The compositions No 3 and 4 which contains fly ash and $Ca(OH)_2$ side by side with sulFate-containing additives has minimal changes in volume while hardening in water (-0.001…+0.1 mm/m).

As it follows from Fig. 1 b, the composition No 2 which is characteristic of a gradual increase in volume while hardening in water has the highest shrinkage while hardening in the conditions of RH=65 %. This can be attributed to a fact that this system is characteristic of maximal quantity of the gel-like phase which is subjected high shrinkage-induced deformations. The compositions Nos 1 and 2 have high shrinkage deformations (3.85 and 3.5 mm/m). This may be attributed to the processes of structure formation and densification of the resulted hybrid AAC stone.

The introduction into the hybrid AAC composition of other additives it allows reduces shrinkage deformations. The calcium aluminate cement (the composition No 5) and the hybrid AAC of the compositions No 3 and 4 have the lowest shrinkage deformations due to the sulfate-containing additives, fly ash and $Ca(OH)_2$.

The X-ray diffraction spectra taken from the hybrid AAC pastes while hardening at RH= 65 % vs. age are given in Fig. 2.

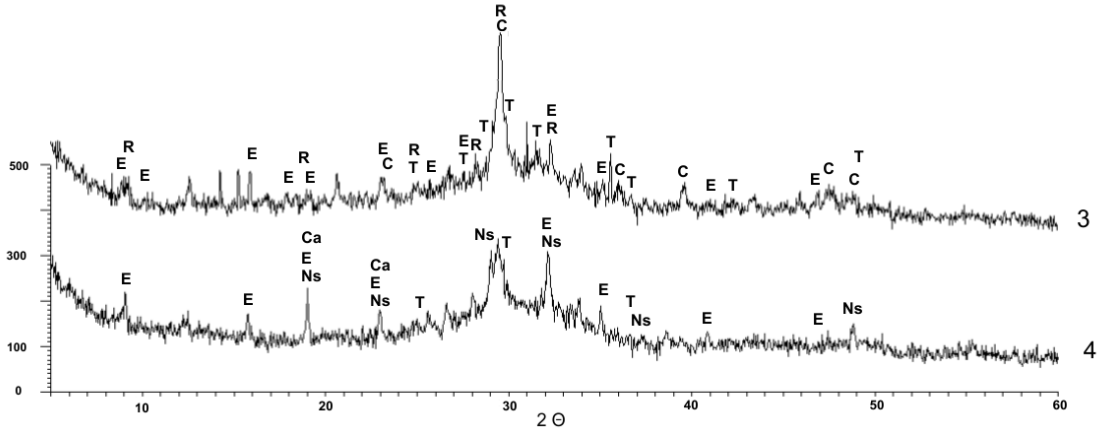


Figure 2: X-ray diffraction spectra from the hybrid AAC paste hardened at RH=65 % vs. age. Mineral phases: C – calcite; E – ettringite; R – riversideite; Ns – trenardite; Ca – anhydrite; T – tobermorite

Analysis of the X-ray diffraction spectra of the hybrid AAC indicates the peaks characteristic of calcite, ettringite, tobermorite and riversideite of the composition No 3 (Fig. 2, line 3) which contains fly ash and $Ca(OH)_2$ with the sulfate-containing additives.

Replacing the sodium carbonate on sodium metasilicate in the hybrid AAC composition leads to more slow processes of structure formation artificial stone. This is confirmed by the presence of residual peaks and anhydrite trenardite, are present on the X-ray diffraction spectra (Figs. 2, line 4).

Physico-mechanical properties of the hybrid AACs after curing at RH= 65 % are shown in Table 3.

Table 3:
Compressive strength of the hybrid AAC under study

Cement composition number	Compressive strength, MPa		
	2 days	7 days	28 days
1	22	34	39
2	23	35	42
3	19	29	42
4	7	12	29
calcium aluminate cement	28	39	40

The results presented in Table 3 shows that the AAC of the composition No 3 characterized high mechanical properties, not inferior to the calcium aluminate cement.

Hybrid AAC concretes for common use

The hybrid AAC concrete mixes for common use were prepared to with a slump varying between 2 and 9 mm. The concrete mix design and properties of the hybrid AAC concretes are given in Table 4.
According to the obtained results, given in table 4, the hybrid AAC concretes of strength classes C15...C30.
A conclusion was drawn that the hybrid AAC concretes prepared with an alkaline component in a liquid form had the increased alkaline activator solution/AAC (reaching 0.62); at the same time, the slump has not increased by more than 20-40 mm, due to lack of technology using the alkaline component in the liquid form. In case of the hybrid AAC concretes with alkaline components in a dry from the hybrid AAC concrete mixes were characterized by the improved rheological properties at low W/C values (0.39-0.45) allowing to obtain the concrete mixes with slump of 25-60 mm.

Table 4:
Composition and properties of the AAC concretes

Marking	Concrete mix design, kg/m^3							W/C ratio	Slump cm	$R_{comp.}$, MPa		
	AAC components											
	Fly ash	OPC	Slag	CAC	Alkaline component		Admixture (LST)			3 days	7 days	28 days
					Na_2CO_3	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$						
FC-6	176.2	29.4	88.1	-	6.6	29.7	-	0.44	6,0	18.4	24.4	33.5
FC-7	176.2	29.4	88.1	-	6.6	29.7	2.,5	0.39	4.0	19.1	23.2	34.1
FC-9	171.0	28.5	85.4	8,8	6.6	29.7	3.3	0.39	2.5	14.5	19.7	28.2
FC-10	184.2	30.7	92.0	-	9.9	13.2	2.4	0.45	4.0	11.1	14.9	20.6
FC-11	176.2	29.4	88.1	-	6.6	29.7	-	0.50	9.0	14.2	20.0	24.5
FC-13	176.2	29.4	88.1	-	6.6	29.7	1.5	0.44	9.0	17.7	23.6	32.4

During the testing of shrinkage deformations the specimens were kept in a special chamber at RH=95% (Fig. 3). The results of measurement of shrinkage deformations are shown in Fig. 4.

Figure 3: Measurement of shrinkage deformation

As it shown in Fig. 4, shrinkage deformations of the hybrid AAC concretes under study at the age of 28 days met the requirements to the portland cement concretes (less than 0.5…0.7 mm/m).
Moreover, they do not exceed these ranges even at the age of 450 day. At the early stages of testing (up to 3 days), the deformation of all compositions tended to increase. Between 3 and 7 days, the shrinkage showed a tendency to stabilization, and after 7 days until 28 days – a tendency to raise a little bit. After 28 days, the shrinkage deformations of the hybrid AAC concretes showed very insignificant increase. Intensive growth of the deformations grows at the early stages could be explained by the presence of the gel phases in the cement stone structure; later, the gel phase had a tendency to transform into a fine crystalline structure resulting in growth of the shrinkage.

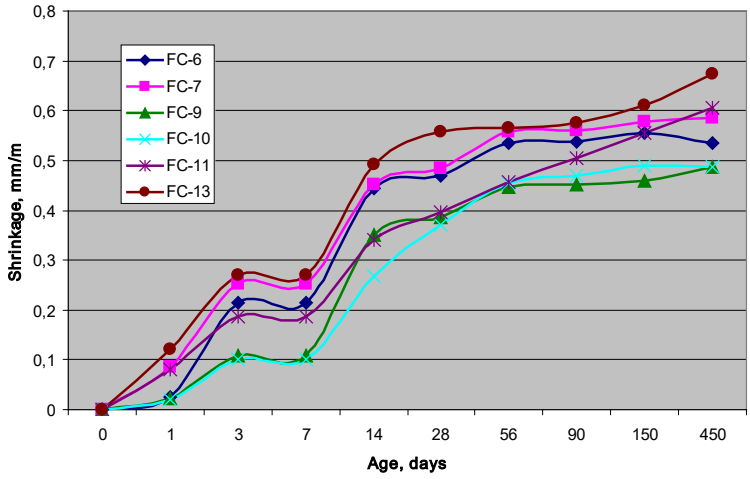


Figure 4: Shrinkage-expansion deformations of the hybrid AAC concretes hardened at RH=95% vs. age

In general, shrinkage is mostly influenced by slump of the hybrid AAC concrete mix and fly ash content in the AAC composition. Highly advantageous is the hybrid AAC composition containing calcium aluminate cement – this cement composition demonstrated good strength properties and low shrinkage deformations.

Conclusions

The results of the study allowed drawing a conclusion that shrinkage-expansion deformations of the hybrid alkali activated cement stone could be kept under control through the introduction of the aluminosilicate-, sulfate- and Ca- containing additives in order to accelerate the structure formation processes in the hybrid AAC cement stone and to reduce shrinkage deformations while hardening in water and in the conditions of 65 % relative humidity.

The results of shrinkage tests of the hybrid AAC concretes showed that it could be possible to obtain concretes with high ash content meeting the requirements applicable to common portland cement concretes.

Above all, the conclusion could be done about possibility to control shrinkage deformations through introduction of the calcium aluminate cement additive. The developed hybrid AAC concretes can be recommended for so-called responsible concrete structures with strict demands with regard to shrinkage deformations, among them hydro engineering structures like bridges etc).

References:

[1] National standard of Ukraine DSTU B 8.2.7-126:2011, Building pre-mixtures, modified. General technical specifications Kiev, 2011

[2] Kravchenko, I.: Expansive Cement, Stroyizdat Publish Moscow, 1962

[3] Budnikov, P.; Kosyreva, Z.: Calcium sulfoaluminate as a positive factor in making expansive cement, Reports of the Academy of Sciences of USSR Moscow, (1948), Vol. 61, p. 621

[4] Mikhailov, V.; Yudovitch, E.; Popov, A.: Collection of Works "Water impermeable expansive cement and its use in construction", Gosstroyizdat Publish Moscow, (1951)

[5] Kuznetsova, T.: Aluminate and sulfoaluminate cements, Stroyizdat Publish Moscow, 1986

[6] Paschenko, A.: Theory of Cement, Budivelnik Publish Kiev, 1991

[7] Mchedlov-Petrosyan O.; Filatov, L.: Expansive portland cement-based compositions, Stroyizdat Publish Moscow, 1965

[8] Sheikin A.E., Yakub T.Yu. Shrinkage-compensating portland cement. Moscow: Stroyizdat Publish., 1966. - 103 p.

[9] Kutateladze, K.; Gabadadze, T.; Nergadze, N.: *Alunite shrinkage-compensating, expansive and stressing cements*, Sixth International Congress on the Chemistry of Cement. Vol. III. Moscow, 1976.

[10] Lossier, H.: Cements with controlled expansion and their applications to pre-stressed concrete, The Structural Engineer, (1946) 24, No 10, pp 505-534

[11] Aroni, S.; Polivka, M.; Bresler, B.: Expansive Cements and Expanding Concrete, California (1966), lg. 8 vo., iv, pp. 74. Report No. 66-7.

[12] Negmatov, Z.: Shrinkage-compensating and expansive slag alkaline binders and concrete from them, PhD Thesis Kiev, 1995

[13] Shi, C.; Krivenko, P.; Roy, D.: Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor and Francis London and New York, 2006

[14] Krivenko, P.; Petropavlovskii, O.; Pushkar, V.: *Methods of regulation the properties of alkali slag cements and concretes on based on the liquid-glass*, Internationale Baustofftagung. Weimer, Band 2. (2012) S. 1-1178-1-1185.

Authors:

Professor DSc(Eng) P. Krivenko pavlo.kryvenko@gmail.com
PhD (Eng) O. Kovalchuk sahi@bigmir.net
PhD (Eng) G. Vozniuk belinea2005@ukr.net

V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials (SRIBM),
Kiev National University of Civil Engineering and Architecture
Vozdukhoflotsky prospect 31
03680 Kiev
Ukraine

Adu-Amankwah S[1]*, Black L[1], Zajac M[2]

1. Institute for Resilient Infrastructure, School of Civil Engineering, University of Leeds, Woodhouse Lane, Leeds, LS2 9JT, UK

2. Heidelberg Technology Center GmbH, Rohrbacher Str. 95, 69181 Leimen, Germany

The Microstructure of Composite Slag-Limestone Cements

1. Introduction

Limestone-bearing composite cements have attracted significant research interest recently [1-4]. These systems offer environmental and technical advantages [5, 6]. Several authors have reported on the relationships between composition, hydration and microstructure [6-8] on one hand and on composition and durability [9] on the other. The enhanced hydration and microstructural changes arise from physico-chemical effects.

Limestone influences clinker hydration by providing seeding for C-S-H as well as the space for C-S-H growth [10, 11]. Recent studies have also observed synergy between high alumina SCMs and limestone [3, 4]. The interaction is not fully understood yet. Suggested explanations include enhanced clinker hydration with the attendant higher levels of portlandite [12]. However, the enhanced synergistic effects even at higher limestone levels [13], makes the dominance of the aforementioned mechanism debatable. Higher limestone content potentially increases the limestone-clinker inter-particles spacing [14]. This dilutes the hydrating matrix rather than facilitating C-S-H nucleation. High levels of calcium, potentially arising from limestone dissolution has also been suggested recently [10]. This has implications on the pore solution pH required for SCM reaction.

With regards to the hydrates in limestone containing cements, increased portlandite and C-S-H with high Ca/Si ratios have been reported elsewhere [15]. Additionally, dissolved aluminates react with carbonates to form carboaluminates [4, 16]; preserving ettringite [6, 7]. Irrespective of the limestone content, hemi-carboaluminnate forms initially but converts to mono carboaluminates with time depending on the proportions of calcite and aluminates [17]. This conversion is however inhibited at lower limestone content [7].

Alumina availability as a precursor to limestone reaction is well documented [4, 7]. However, the impact of limestone on the supply of aluminates is not fully understood. This paper therefore investigates slag reactivity at varying limestone levels.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Four binders were investigated: commercial CEM I 52.5 R, according to European standards EN 197-1 (designated as C), a cement-slag blend (CS) and cement-slag blends containing either 10% or 20% limestone (CS-10L and CS-20L respectively).

[1] Corresponding author: s.adu-amankwah@leeds.ac.uk, Tel +44113432103

The composition of the materials obtained through XRF and particle size distribution measured by laser granulometry are shown in **Table 1** and **Figure 1** respectively. The clinker to supplementary materials ratio in the composite cements was 50:50. The sulfate content was also maintained at 3% in all cements by the addition of ground anhydrite. No extra sulfate was however added to the blends without slag. The mixes were blended and homogenized in a laboratory roller ball mill for 3 hours.

Table 1 **Chemical composition of raw materials**

Compositions	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K2O	Na_2O	SO_3	Blaine (kg/m^2)
CEMI 52.5R	20.37	5.56	1.65	62.10	0.65	0.07	3.54	593
Slag	34.87	11.62	5.82	41.82	0.47	0.07	3.13	454
Limestone	2.00	0.08	0.64	53.13	0.10	0	0.07	328

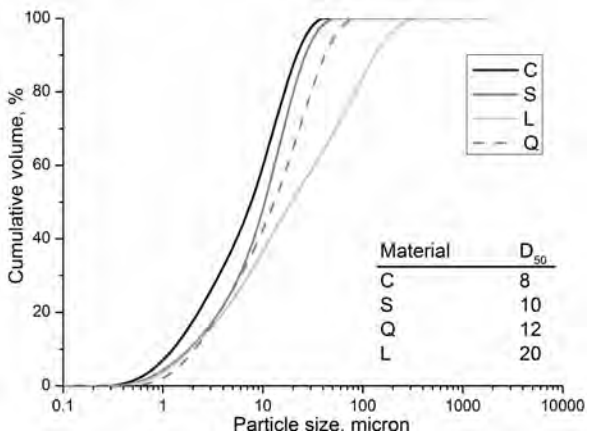


Figure 1 **Particle size distribution of constituent materials**

In order to isolate the filler effect from actual SCM reactions, parallel calorimetry and chemical shrinkage runs were performed in which the slag and limestone were alternately replaced with quartz of similar particle gradations (**Figure 1**).

2.2. Experimental Process

Compressive strength tests were carried out according to EN 196-1 after 1, 2, 7, 28 and 180 days.

Hydration was followed by isothermal conduction calorimetry, chemical shrinkage, x-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Isothermal calorimetry was conducted on 9g of paste prepared with 0.5 w/b ratio. The heat of reaction was measured continuously for 28 days at 20°C using an 8-channel TAM Air calorimeter. Reference channels were filled with 9g of quartz paste also prepared with a 0.5w/b ratio. Chemical shrinkage was assessed according to the method described previously [18, 19]. Specimens for XRD were not hydration stopped while those for SEM were hydration stopped by freeze-drying.

3. Results and discussion

Results from compressive strength tests on the investigated binders are shown in **Table 1**. As expected at early age, strength development was slower in the composite

cements compared to the reference cement. At later ages (≥ 28 days), compressive strength in the composite cements containing up to 10% limestone were comparable to the 100% CEM I system. This is consistent with the liteature [4, 20].

The rates of heat flow of the investigated mixes normalized to the clinker content are shown in **Figure 2**. Shortened induction and enhanced alite hydration was observed in all mixes other than the CEM I. The second set of peaks, attributable to the reaction of the aluminate phases was clearly influenced by the presence and composition of the SCMs [6, 21].

Table 1 **Compressive strength development over time**

Age (Days)	C	CQ	CS	CS-10L	CS-20L
	MPa				
1	33.5	11.0	16.6	17.3	15.6
2	43.7	15.9	23.4	24.2	22.9
7	49.5	22.1	38.9	40.1	35.4
28	59.6	26.2	55.3	55.7	48.0
180	62.0	30.3	66.9	63.4	56.3

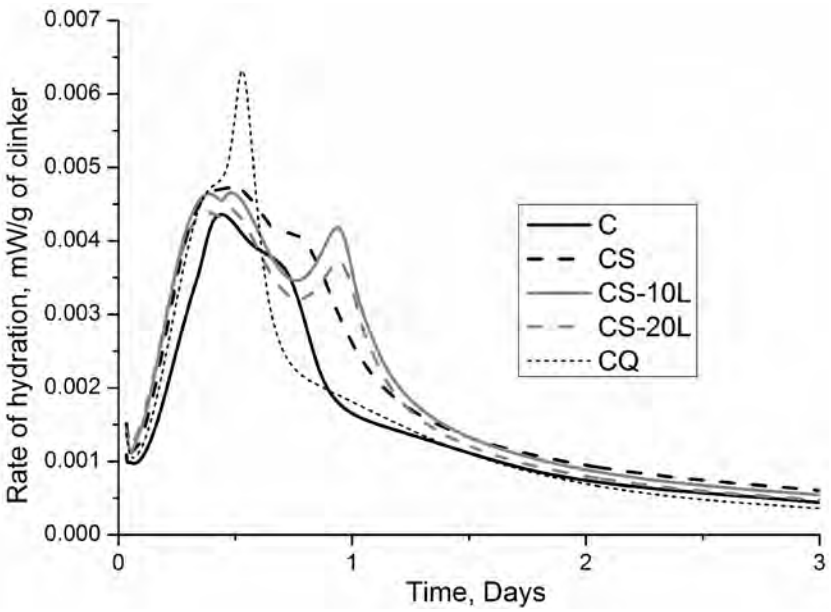


Figure 2 **Effect of limestone on the heat flow (normalized by the clinker content)**

A comparison of the XRD patterns of the investigated systems is shown in **Figure 3**. The diffractograms have been presented focussed on 8-13° 2Θ. This was chosen to highlight the differences in the AFt and AFm phases for the investigated mixes. Ettringite (AFt) was observed after 1 day with similar reflection intensities in all

investigated mixes. The AFt intensities could not be distinguished qualitatively in the cements containing additional limestone. Moreover, a slight decrease in the ettringite reflection intensities was observed in C and CS after 7days. These did not however result in the formation of visible sulphate-bearing AFm peaks as additional aluminates dissolved [22, 23]. The formation of hemicarboaluminate was accelerated in the CEM I mix (≥ 1 day). The CEM I contained approximately 2% limestone which was interground with clinker during production. Conversion of hemi to monocarboaluminate was obvious in all composite cements after 7days. Hemi- and monocarboaluminate reflections dominated the limestone containing blends compared to C and CS. A clear distinction between 10% and 20% limestone blended cements was in the proportions of hemi- and monocarboaluminates formed. The data suggested that, hemicarboaluminate was dominant in the CS-10L system while monocarboaluminate was prevalent when there was 20% limestone present.

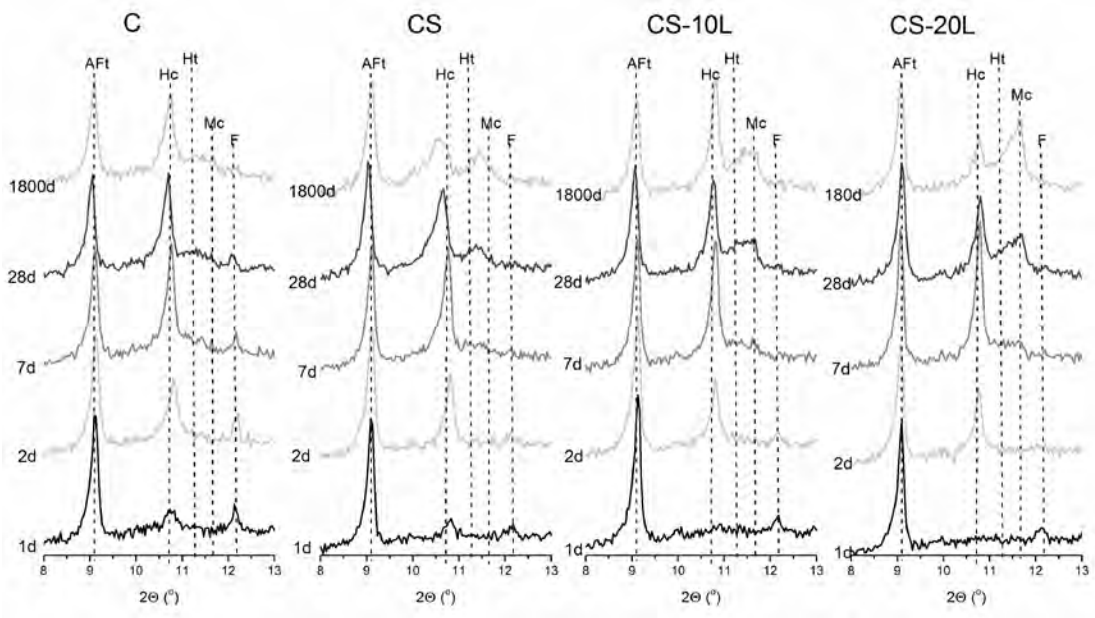


Figure 3 **Influence of limestone on composite cements: Ettringite (AFt); hemicarboaluminate (Hc); monocarboaluminate (Mc); hydrotalcite (Ht); ferrites (F)**

The reactivity of slag deduced from chemical shrinkage is shown in **Figure 4**. The filler effects and limestone interaction were discounted in calculating the shrinkage due to slag by only replacing slag with quartz in the corresponding mixes. The results suggest enhanced slag reactivity in the limestone containing cements compared to the OPC-slag cement. This is being quantitatively verified through other techniques.

Elemental ratios between calcium, silicon and aluminum as determined by EDX, from the outer product (Op) C-S-H composition of samples hydrated for 90 days are shown in **Figure 5**. The Ca/Si ratio was taken as the cluster of EDX points farthest to the right on the abscissa while the Al/Si ratio was taken as the slope of a line drawn from the origin and remaining tangent to the cloud of points. The composition of the C-S-H in the CEM I mix clearly differed from that of the composite cements. In addition to a higher Ca/Si ratio (1.92), the CEM I 52.5R cement also showed lower alumina content.

Alumina incorporation into C-S-H in composite slag cements have been reported elsewhere [8, 24].

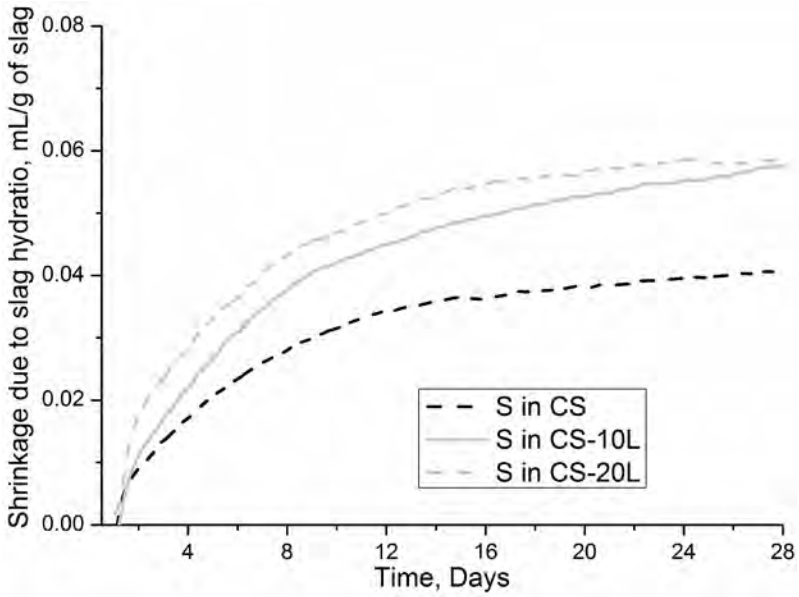


Figure 4 **Effect of limestone on slag hydration (from chemical shrinkage measurement)**

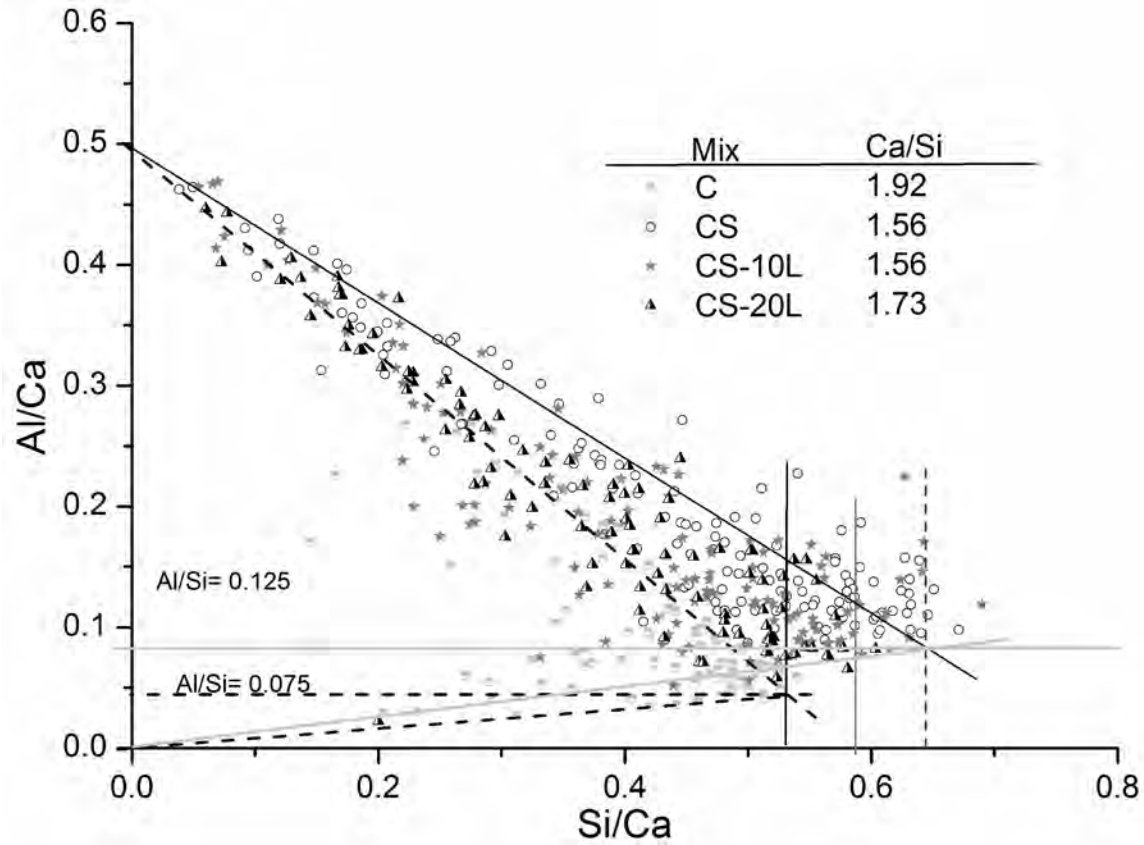


Figure 5 **C-S-H composition of invetigated cements**

The lowering of the Ca/Si ratio and the attendant increase in alumina content in the presence of slag was expected. Dissolved aluminates and silicates from slag in the hydrating cement matrix produce additional C-S-H which incorporates aluminate species. The increase in the Ca/Si ratio at 20% limestone content may be attributed to enhanced clinker hydration or dissolution of limestone. The alumina incorporation into C-S-H appeared to be solely dependent on slag. This did not change significantly in the presence of limestone.

4. Conclusions

The effect of limestone on the reactivity and microstructure of slag containing ternary blends was studied. The interaction between slag and limestone affects hydration, microstructure and strength development. The results presented here suggest that limestone enhances slag reactivity. Regarding products of hydration, C-S-H with lower Ca/Si but higher alumina content was observed in the composite cements. Ettringite and hemicarboaluminates were also present in all investigated composite slag cements with or without limestone. Mono-carboaluminates were more prevalent at higher limestone content at later ages.

References

[1] G. Menéndez, V. Bonavetti, E.F. Irassar, Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag, Cement and Concrete Composites, 25 (2003) 61-67.
[2] P.D. Tennis, M.D.A. Thomas, W.J. Weiss, State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%, in, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, 2011, pp. 78.
[3] K. De Weerdt, M.B. Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 279-291.
[4] K. De Weerdt, K.O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes, Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, Cement and Concrete Composites, 33 (2011) 30-38.
[5] S. Kandasamy, M.H. Shehata, Durability of ternary blends containing high calcium fly ash and slag against sodium sulphate attack, Construction and Building Materials, 53 (2014) 267-272.
[6] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 1244-1256.
[7] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach, Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, Cement and Concrete Composites, 46 (2014) 99-108.
[8] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullergahn, L. Black, The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends, Cement and Concrete Research, 66 (2014) 91-101.
[9] M. Ghirci, S. Kenai, M. Said-Mansour, Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, Cement and Concrete Composites, 29 (2007) 542-549.

[10] E. Berodier, K. Scrivener, Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, Journal of the American Ceramic Society, 97 (2014) 3764-3773.
[11] I. Pane, W. Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 1155-1164.
[12] P. Mounanga, M.I.A. Khokhar, R. Hachem, A. Loukili, Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler, Materials and Structures, 44 (2011) 437-453.
[13] M. Moesgaard, S.L. Poulsen, D. Herfort, M. Steenberg, L.K. Kirkegaard, J. Skibsted, Y. Yue, Hydration of Blended Portland Cements Containing Calcium-Aluminosilicate Glass Powder and Limestone, Journal of the American Ceramic Society, 95 (2012) 403–409.
[14] M. Cyr, P. Lawrence, E. Ringot, Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength, Cement and Concrete Research, 36 (2006) 264-277.
[15] V.S. Ramachandran, C.M. Zhang, Influence of finely ground limestone on cement hydration, Durability of Building Materials, 4 (1986) 445-466.
[16] S. Hoshino, K. Yamada, H. Hirao, XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blened Cement, Advanced Concrete Technology, 4 (2006) 357-367.
[17] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, Cement and Concrete Research, 37 (2007) 551-558.
[18] V. Kocaba, E. Gallucci, K.L. Scrivener, Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, Cement and Concrete Research, 42 (2012) 511-525.
[19] R.M. Geiker, Studies of Portland Cement Hydration: Measurements of Chemical Shrinkage and a Systematic Evaluaiton of Hydration Curves by Means of Dispersion Model, in: Technical University of Denmark, Technical University of Denmark, Technical University of Denmark, 1983.
[20] Y. Zhang, G. Ye, Effect of Limestone Powder on Microstructure of Ternary Cementitious System Sustainable Construction Materials (2012) 225-234.
[21] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 1208-1223.
[22] H.J. Kuzel, Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements, Cement and Concrete Composites, 18 (1996) 195-203.
[23] V. Bonavetti, V. Rahhal, E.F. Irassar, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 853-859.
[24] I.G. Richardson, G.W. Groves, The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends, Journal of material Science, 32 (1997) 4793-4802.

Wachsmann, A., Krauss, H.-W., Budelmann, H.

Technische und ökologische Leistungsfähigkeit von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten

1. Einleitung

Neben den mechanischen und dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften gewinnen auch ökologische Aspekte zunehmend an Bedeutung bei der Wahl von Betonrezepturen für bestimmte Bauaufgaben. Da die Zementklinkerproduktion den größten Anteil an der pro Kubikmeter Beton freigesetzten CO_2-Menge hat, besteht die Hauptaufgabe darin, den Zementklinkergehalt zu reduzieren und trotzdem hinreichende technische Eigenschaften des Betons für den vorgesehenen Einsatzzweck zu erzielen. Eine mögliche Strategie ist der Ersatz möglichst großer Zementanteile durch mineralische Betonzusatzstoffe. Um die Nachteile bezüglich Festigkeit und Dauerhaftigkeit zu kompensieren, wird der Wasserzementwert (w/z-Wert) der Betone verringert. Da zudem i.d.R. Hochleistungsfließmittel eingesetzt werden, sind zementreduzierte Betone als Hochleistungsbetone zu handhaben. Entsprechend erfordern die Betone höheres Know-How und die Übernahme von zusätzlicher Verantwortung durch die Betonwerke. Zudem liegen die Betone aufgrund des geringen Zementgehalts außerhalb der üblichen, durch die technischen Regeln definierten Zusammensetzung. Das in der EN 206 bereits eingeführte Konzept der gleichen Betonleistungsfähigkeit wird in Deutschland noch nicht anerkannt, stattdessen wird in der aktuellen DIN 1045-2 ein bauaufsichtlicher Nachweis gefordert. Die wesentliche Aufgabe der Forschung besteht darin, die technisch-wissenschaftliche Basis weiter zu entwickeln und die technischen Regeln für den Einsatz von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten bereit zu stellen.

In einem Verbundforschungsprojekt mehrerer Universitäten unter Beteiligung der Autoren wurde ein Konzept zur Entwicklung sehr leistungsfähiger, CO_2-reduzierter Betonrezepturen mit hohen Zusatzstoffgehalten (*RedCarb*-Betone; *reduced carbon*) entwickelt [1, 2]. Ein wesentliches Element des neuen Konzepts ist der kombinierte Vergleich der technischen und ökologischen Leistungsfähigkeit der Betone mit Hilfe eines neuen, „fairen“ Bewertungskonzepts. Als Grundsatz müssen die *RedCarb*-Betone ein Mindestmaß an Verarbeitbarkeit und technischer Leistungsfähigkeit aufweisen, um als praxistauglich zu gelten. Im vorliegenden Beitrag wird ein Auszug der Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften der *RedCarb*-Betone im Vergleich zu konventionellen Betonen für verschiedene Bauaufgaben vorgestellt. Eine ausführlichere Beschreibung des Rezepturfindungs- und Bewertungskonzepts ist z.B. in [2, 3, 4] zu finden.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsstoffe

Da die Wahl der Ausgangsstoffe unter Anderem nach dem Gesichtspunkt der lokalen Verfügbarkeit erfolgte, wurde eine für den Raum Hannover typische Gesteinskörnung (Weserkies) verwendet, und dabei auf eine bestmögliche Kornform und Sieblinie im Hinblick auf eine hohe Packungsdichte verzichtet. Bei der Wahl der Zusatzstoffe wurde darauf geachtet, eine große Bandbreite an Ausgangsstoffen einzusetzen, um möglichst allgemein gültige und übertragbare Ergebnisse zu erzielen. Entsprechend wurden neben Steinkohlenflugasche (FA, mittlerer Partikeldurchmesser mittels Lasergranulometrie d_{50} = 8,9 μm) und Kalksteinmehl (KS, d_{50} = 5,7 μm) auch Hüttensandmehl (HS,

d_{50} = 8,7 μm), Phonolithmehl (PH, d_{50} = 9,3 μm) und Trassmehl (TR, d_{50} = 8,5 μm) eingesetzt. Auf eine chemische Abstimmung des Zusatzstoff-Zementsystems, z.B. durch Einsatz geeigneter Anreger, wurde verzichtet. Als Zement kam für die *RedCarb*-Betone ein Portlandzement CEM I 52,5 R zum Einsatz, da dieser schnell reagiert und somit frühzeitig gute Randbedingungen für die puzzolanische Reaktion vorliegen.

2.2. Betonrezepturen

2.2.1 Referenzbetone für verschiedene Anwendungsfälle (Performanceklassen)

Um die Eignung der *RedCarb*-Betone für bestimmte Anwendungsfälle bewerten zu können, wurden quantitative Bewertungskriterien, wie z.B. Mindestwerte für die Frühfestigkeit, die Festigkeit nach 28 Tagen und die Konsistenzklasse, festgelegt. Da nicht für alle Anwendungen klare Vergleichskriterien vorlagen, wurden darüber hinaus Referenzbetone für sehr unterschiedliche Anwendungsfälle definiert (vgl. Tab. 1, Performanceklassen PC1 bis PC5). Die versuchstechnisch bestimmte Leistungsfähigkeit der Referenzbetone stellte bei fehlenden Normkriterien das durch die *RedCarb*-Betone zu erreichende Leistungskriterium dar. Für die Referenzbetone (mit Ausnahme von PC3 und PC5) wurde entsprechend dem Stand der Technik ein CEM III/A eingesetzt. Damit setzen die Referenzbetone in ökologischer Hinsicht bereits sehr hohe Maßstäbe.

Tab. 1: Performanceklassen, Anwendungsbeispiele sowie typische Expositionsklassen und Druckfestigkeitsklassen

Performanceklasse	Anwendungsbeispiele	Expositionsklassen	Druckfestigkeitsklasse	Betonrezeptur		
				Z [kg/m³]	FA [kg/m³]	w/(z+f)
PC1	Innenbauteil	XC2	C20/25	270[1)]	60	0,52
PC2	Außenbauteil	XC4, XF1	C25/30	290[1)]	60	0,50
PC3	Massiges Bauteil	XC4, XF1	C25/30	260[2)]	90	0,46
PC4	Ingenieurbauwerk (Brücken, Industrie)	XC4, XD2, XF3, XA2	C30/37	360[1)]	60	0,38
PC5	Fertigteile	XC4, XD3, XF3, XA2	C35/45	400[3)]	0	0,40

[1)] CEM III/A 42,5 N [2)] CEM III/B 32,5 N [3)] CEM I 52,5 R

2.2.2 *RedCarb*-Betone

Die wesentlichen Merkmale des hier angewendeten Rezepturentwicklungskonzepts sind zum Einen der Verzicht auf eine vollständige granulometrische Optimierung der Gesamtsieblinie der Feststoffkomponenten und zum Anderen die Sicherstellung einer ausreichenden Fließfähigkeit. Beide Maßnahmen sollen dazu beitragen, dass die Betone eine hohe Akzeptanz in der Praxis erlangen, da auf diese Weise z.B. lokal verfügbare Gesteinskörnung verwendet werden kann und die Betone auf der Baustelle ohne großen zusätzlichen Aufwand verarbeitbar sind. Um dies trotz des niedrigen w/z-Wertes sicherzustellen, wurden große Mengen PCE-Fließmittel eingesetzt, wobei das Fließmittel-/Wasser-Verhältnis für eine Rezeptur jeweils konstant war (FM/w = 1/20 bis 1/40, vgl. Tab. 2). Während der Rezepturentwicklung wurde die gesamte Flüssigkeitsmenge (FM + w) variiert. Die sehr hohen FM-Gehalte bringen neben der maximalen Fließfähigkeit bei einem bestimmten Wassergehalt (maximale Wassereffizienz) den weiteren Vorteil, dass die Feinstoffe vollständig aufgeschlossen werden, so dass sie zu

einem größeren Anteil reagieren können. Entsprechend erhöht sich die Effektivität der reaktiven Stoffkomponenten. Die Rezepturfindung erfolgte in mehreren Schritten, wobei das Bindemittel-/Sand-Volumenverhältnis und das Flüssigkeits-/Feststoff-Volumenverhältnis so angepasst wurden, dass eine sehr gute Fließfähigkeit der Mörtelphase resultierte. Anschließend wurde die Festigkeit der Mörtel für verschiedene Zementsubstitutionsraten (V_z/V_f) bestimmt. Für die Mörtelrezepturen mit ausreichender Festigkeit und hohem CO_2-Einsparpotenzial (geringem Klinkergehalt) wurde im letzten Schritt die Betonrezeptur formuliert und leicht angepasst, indem Kies ergänzt und die Flüssigkeitsmenge noch einmal korrigiert wurde (Zielkonsistenz F3). Die Grundlagen sowie weitere Details zur Umsetzung des Rezepturfindungskonzepts sind z.B. [2, 5, 6] zu entnehmen. Ein Ausschnitt der *RedCarb*-Betonrezepturen mit V_z/V_f = 20/80 und 40/60 sowie die Rezeptur des Referenzbetons für PC2 sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2: Auszug der resultierenden *RedCarb*-Betonrezepturen, der Rezeptur des Referenzbetons für die Performanceklasse PC2 sowie erzielte Frischbetoneigenschaften

	PC 2	FA 20/80	FA 20/80	FA 40/60	HS 20/80	KS 20/80	TR 20/80	PH 20/80
	[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]
CEM I 52,5R	-	113	112	204	91	110	94	99
CEM III/A 42,5 N	290	-	-	-	-	-	-	-
Zusatzstoff - Art	Steinkohlenflugasche				Hütten-sand-mehl	Kalkstein-mehl	Trass-mehl	Phono-lith
- Menge	60	313	312	212	338	380	312	330
Sand 0-2 mm	709	694	692	713	733	700	689	702
Kies 2-8 mm	354	347	346	357	366	350	345	351
Kies 8-16 mm	703	673	687	708	727	683	684	696
Wasser	175	127	133	125	124	127	160	140
FM (PCE)	2,8	6,4	3,3	6,3	5,4	6,3	8,0	7,0
FM/w	1/62,5	1/20	**1/40**	1/20	1/20	1/20	1/20	1/20
V_z/V_f	22/78	20/80	20/80	**40/60**	20/80	20/80	20/80	20/80
w/(z+f)	0,50	0,30	0,32	0,31	0,30	0,27	0,39	0,34
kg CO_2/m³	163	114	113	201	96	123	136	140
Ausbreitmaß [cm]	46	46	58	53	50	64	59	52
Dichte [kg/dm³]	2,32	2,36	2,33	2,38	2,43	2,44	2,34	2,34

Für die meisten Zusatzstoffe ergaben sich bei gleich bleibendem FM/w-Wert sowie gleichem Verhältnis V_z/V_f ähnliche Rezepturen. Beispielsweise ergab sich für FM/w = 1/20 und V_z/V_f = 20/80 beim Zusatz von FA, HS und KS ein Wassergehalt von 124 bis 127 kg/m³. Dagegen waren beim Zusatz von TR (160 kg/m³) und PH (140 kg/m³) deutlich größere Wassergehalte erforderlich, um die geforderte Konsistenzklasse (F3) zu erreichen, da dies mit den weiteren Maßnahmen nicht möglich war. Mögliche Ursachen könnten ein erhöhter Wasseranspruch sowie eine schlechtere Dispergierwirkung der PCE-Fließmittel bei den letztgenannten Stoffsystemen sein. Weiter geht aus Tab. 2 hervor, dass bei Verringerung der Fließmittelkonzentration (vgl. FM/w = 1/40) wie zu erwarten ein höherer Wassergehalt erforderlich ist, um eine ausreichende Fließfähigkeit zu erzielen. In Abb. 1 sind beispielhaft die Druckfestigkeiten der Mörtel (M) mit FA und KS für V_z/V_f = 80/20 bis 20/80 sowie die Festigkeiten der entsprechenden Betone

mit V_z/V_f = 20/80 (B) dargestellt. Zudem sind die Festigkeitsgrenzen inkl. Vorhaltemaß von 8 N/mm² für verschiedene Performanceklassen abgebildet (horizontale Linien). Die vertikalen Linien geben diejenigen Zementsubstitutionsraten an, die unterschritten werden müssen, damit die *RedCarb*-Betone eine geringere CO_2-Last je m³ Beton aufweisen als die jeweiligen Referenzbetone. Die Berechnungsgrundlagen sowie weitere Ergebnisse für die CO_2-Last je m³ Beton werden in [4] präsentiert.

Die Ergebnisse zeigen zum Einen, dass die Untersuchungen an Mörtel auf der sicheren Seite liegen und eine akzeptable Aussage zur Leistungsfähigkeit der entsprechenden Betone liefern. Während sich die Festigkeiten der Mörtel und Betone mit KS (V_z/V_f = 20/80) sehr ähneln, ist die Betondruckfestigkeit des Betons mit FA deutlich größer als die des Mörtels, was sich u.A. mit der veränderten Füllerwirkung der FA im Beton begründen lässt. Wie zu erwarten nimmt die Festigkeit bei allen Mörteln mit steigender Zementsubstitutionsrate ab. Beim Zusatz von FA resultieren leicht höhere Festigkeiten nach 28 Tagen als bei KS-Zusatz, was sowohl mit der beginnenden puzzolanischen Reaktion als auch mit der besseren Füllerwirkung der Flugaschepartikel begründet werden kann. Ebenfalls den Erwartungen entsprechend sind die kleineren Festigkeiten der Mörtel mit geringerem FM/w-Wert, wie am Vergleich der KS-haltigen Mörtel mit FM/w = 1/20 und 1/30 (Werte in Klammern) deutlich wird. Dies lässt sich sowohl mit dem höheren Wassergehalt als auch mit der schlechteren Dispergierung der Feinstoffe bei den Mischungen mit geringerem Fließmittelgehalt erklären.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei Zementsubstitutionsraten von 80% die erforderlichen Druckfestigkeiten für die Performanceklassen PC1 und PC2 erzielt werden. Gleichzeitig wird deutlich, dass erst ab Zementsubstitutionsraten von ca. > 70% eine geringere CO_2-Last als bei den Klassen PC1 und PC2 erreicht wird. Wie bereits erwähnt, ist dies in erster Linie durch die Wahl von CEM III/A für die Referenzbetone zu erklären. Entsprechend wurden in den Hauptversuchen i.W. *RedCarb*-Betone mit V_z/V_f = 20/80 und 40/60 untersucht.

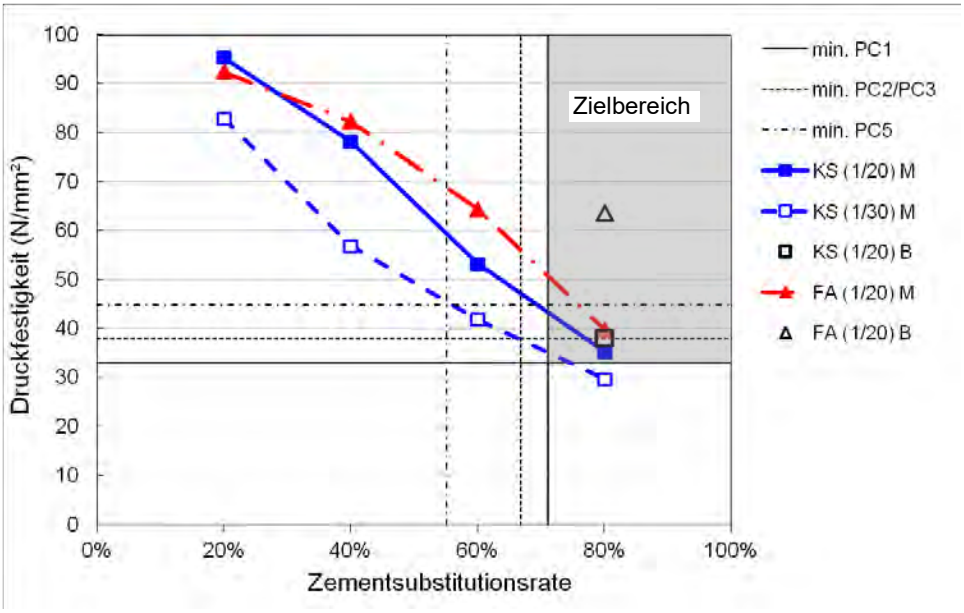


Abb. 1: Druckfestigkeit nach 28 Tagen in Abhängigkeit von der Zementsubstitutionsrate für flugasche- und kalksteinmehlhaltige Mörtel (M) und Betone (B) im Vergleich zu den Referenzbetonen; Wert in Klammern = FM/w

3. Ergebnisse und Diskussion
3.1 Druckfestigkeitsentwicklung

In Abb. 2 ist ein Ausschnitt der Ergebnisse zur Druckfestigkeitsentwicklung der untersuchten *RedCarb*-Betone im Vergleich zu den Referenzbetonen für PC1 und PC5 gezeigt. Zusätzlich sind die erforderlichen Mindestdruckfestigkeiten nach 28 Tagen (inkl. Vorhaltemaß von 8 N/mm²), die für eine Einordnung in die entsprechende Performanceklasse erzielt werden müssen, in Abb. 2 dargestellt (horizontale Linien). Die Betone wurden nach 24 Stunden ausgeschalt, danach bis zum Alter von 7 Tagen unter Wasser und anschließend bis zur Prüfung im Normklima (20°C / 65% rel. F.) gelagert.

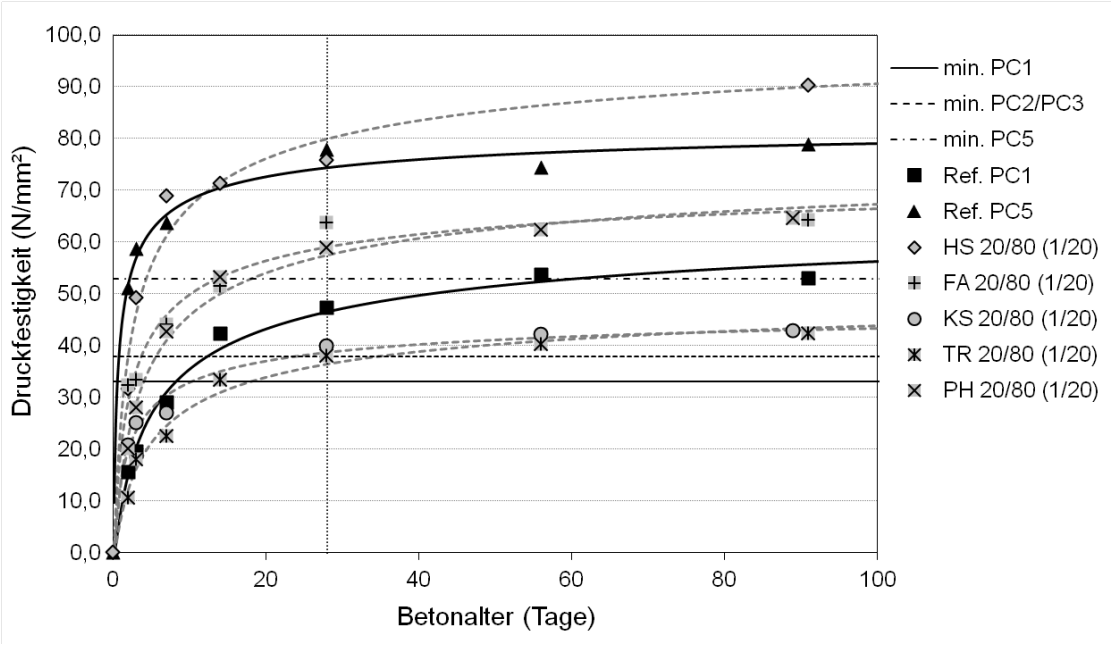


Abb. 2: Festigkeitsentwicklung (Würfeldruckfestigkeit) der *RedCarb*-Betone mit V_f/V_z = 20/80 und FM/w = 1/20 sowie zweier Referenzbetone bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. F.)

Der Fertigteilbeton (PC5) zeigt aufgrund des Einsatzes von 400 kg/m³ CEM I 52,5 R wie erwartet die höchsten Frühfestigkeiten nach 1 und 2 Tagen. Zudem erzielten auch zahlreiche *RedCarb*-Betone eine für den Baustelleneinsatz ausreichend hohe Frühfestigkeit nach 1 und 2 Tagen, so dass z.B. das frühe Ausschalen kein Problem darstellt. Auffällig ist die hohe Festigkeit der HS-haltigen Betone, die u.A. der besonders hohen Qualität sowie der hohen Mahlfeinheit des verwendeten Hüttensandmehls geschuldet ist. Es bleibt offen, ob eine ähnliche Festigkeitsentwicklung auch beim Einsatz anderer Hüttensandmehle erzielt werden kann. Auch die FA- und PH-haltigen Betone zeigen Festigkeitsverläufe deutlich über denen der Referenzbetone PC1 bis PC3. Hierbei wird der Einfluss der puzzolanischen Reaktion und der guten Füllerwirkung deutlich. Im Rahmen des Projektes wurden keine Untersuchungen zur genaueren Unterscheidung zwischen dem Beitrag der beiden Effekte durchgeführt. Dies ist Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten der beteiligten Institute. Die KS-haltigen Betone weisen eine hohe Frühfestigkeit auf, jedoch nimmt die Festigkeit zu späteren Zeitpunkten nicht nennenswert zu und bleibt ab einem Alter von 28 Tagen auf einem konstanten Niveau. Dies ist damit zu begründen, dass sowohl der Festigkeitsbeitrag des Zements (schnelle Hydratation des CEM I 52,5 R) als auch der des Kalksteinmehls (Füllerwirkung, Keimbildungsfunktion) i.W. in den ersten Tagen der Hydratation geleis-

tet werden. Die geringe Festigkeit der TR-haltigen Betone ist in erster Linie mit dem höheren w/(z+f)-Wert zu erklären, vgl. Tab. 2 und Abs. 2.2. Insgesamt erreichen jedoch alle *RedCarb*-Betone mit V_z/V_f = 20/80 trotz der sehr geringen Zementgehalte von 91 – 113 kg/m³ (vgl. Tab. 2) die geforderte Mindestdruckfestigkeit (inkl. 8 N/mm² Vorhaltemaß) für die Performanceklassen PC1, PC2 und PC3.

3.2 Schwinden und Kriechen

In den Abb. 3 und 4 sind Beispielergebnisse zum Schwind- und Kriechverhalten einiger *RedCarb*-Betone im Vergleich zu zwei Referenzbetonen dargestellt. Die Probekörper wurden nach dem Ausschalen bis zum Alter von 7 Tagen unter Wasser und anschließend im Normklima (20°C / 65% rel. F.) gelagert. Die Schwindmessungen erfolgten ab dem 7. Tag nach Herstellung, d.h. mit Beginn der Normklimalagerung. Die Kriechverformungen wurden ab dem Alter von 28 Tagen unter versiegelten Bedingungen auf dem Kriechspannungsniveau von $\sigma_{cr}/f_{c,28d}$ = 0,20 ermittelt. Da die Schwindverformungen aller (2 bis 4) Stichproben einer Betonrezeptur eng beieinander lagen, werden in Abb. 3 die Mittelwerte als diskrete Messwerte dargestellt. Die Schwindmesswerte wurden zudem mit einer geeigneten Exponentialfunktion approximiert.

Mit Ausnahme der TR-haltigen Betone wurden bei allen *RedCarb*-Betonen geringere Schwindverformungen bestimmt als bei den Referenzbetonen. Die größeren Verformungen der TR-Betone sind u.A. dem höheren Wassergehalt geschuldet, vgl. Tab. 2. Bei der Betrachtung des Verhältnisses zwischen der Schwinddehnung bis zum Alter von 90 Tagen und dem Wassergehalt der Betonrezeptur (Kurve nicht abgebildet) wird deutlich, dass zwar ein enger Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht, das deutlich höhere Schwindmaß der TR-Betone jedoch damit alleine nicht zu erklären ist. Eine weitere Ursache könnte die langsame Festigkeitsentwicklung sein, so dass nach 7 Tagen Hydratation ein geringerer Anteil des Wassers chemisch gebunden ist und danach durch Trocknung entweichen kann.

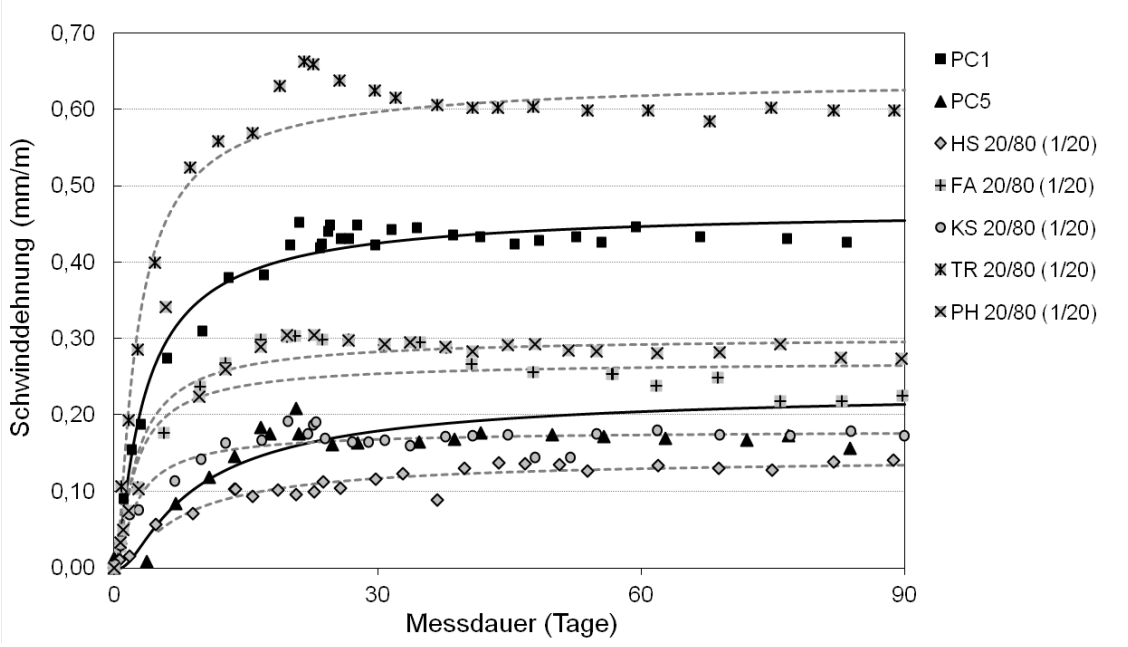


Abb. 3: Verlauf der Gesamtschwinddehnung bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. F.); Beginn der Messung nach 7 Tagen Hydratationszeit

Im Allgemeinen zeigen die *RedCarb*-Betone jedoch im Vergleich zu Normalbeton geringere Gesamtschwindverformungen. Auch die Schwindverformungen der Betone mit FM/w = 1/40 und somit erhöhtem w/(z+f)-Wert liegen in einer ähnlichen Größenordnung (nicht abgebildet). Entsprechend kann das Schwindverhalten der *RedCarb*-Betone als unproblematisch angesehen werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Proben bis zum Alter von 7 Tagen unter Wasser gelagert wurden und die Zementhydratation bis zu diesem Zeitpunkt ungestört (ohne Wasserverlust) ablaufen konnte. Wie bereits die Ergebnisse zur Festigkeitsentwicklung in Abb. 2 zeigen, erfolgt ein wesentlicher Teil der Hydratation und der Festigkeitsbildung in diesem Zeitraum. Es ist unklar inwiefern die gleichen guten Ergebnisse erzielt werden, wenn eine Austrocknung des Betons nach dem Ausschalen zugelassen wird. Weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung sind geplant. Unabhängig davon ist eine gute Nachbehandlung der CO_2-reduzierten Betone stets zu empfehlen.

Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Kriechzahl nach 90 Tagen und der Betondruckfestigkeit nach 28 Tagen, d.h. zum Beginn des Kriechversuchs. Die Kriechzahl nach 90 Tagen beschreibt in hinreichender Näherung die Endkriechzahl, da die Kriechverformungen bereits nach 60 Tagen Belastung nur noch sehr geringfügig zunahmen. Es ist ein klarer Zusammenhang zwischen der Kriechverformung und der Betondruckfestigkeit festzustellen. Es wird auch deutlich, dass die Referenzbetone für die Performanceklassen PC1 bis PC5 ein ähnliches Kriechverhalten zeigen wie die *RedCarb*-Betone, wobei die Kriechzahl der Referenzbetone mit sinkender Festigkeit eher überproportional zunimmt, wenn man den Zusammenhang in Abb. 4 zugrunde legt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Kriechverhalten der CO_2-reduzierten Betone kein Problem für die baupraktische Anwendung darstellt. Weiter wird deutlich, dass die Vorhersage bzw. Modellierung des Kriechverhaltens bei bekannter Druckfestigkeit resp. E-Modul und bekanntem Spannungsniveau möglich ist. Somit könnte der Fokus zukünftiger Forschungsarbeiten auf der Entwicklung grundlegender, stoffbasierter Modelle zur Vorhersage der Betondruckfestigkeit liegen. Weitere Ausführungen zu den Wirkungsmechanismen, möglichen Modellansätzen und dem weiteren Arbeitsbedarf sind z.B. [6] zu entnehmen.

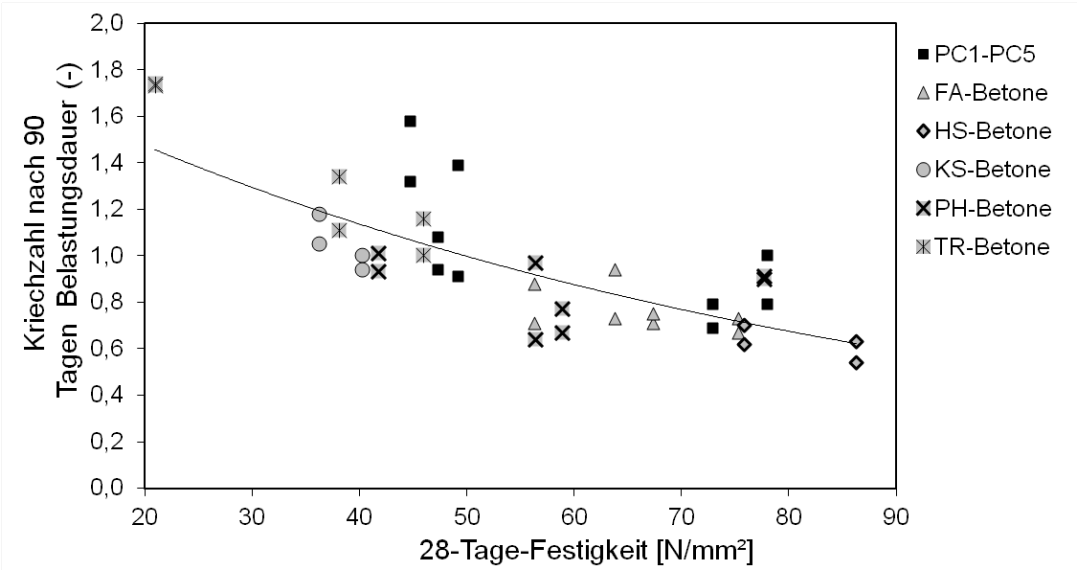


Abb. 4: Zusammenhang zwischen den Kriechzahlen nach 90 Tagen Belastungsdauer und den Druckfestigkeiten nach 28 Tagen für alle untersuchten Referenz- und *RedCarb*-Betone

4. Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Entwicklung sehr CO_2-armer Betonrezepturen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften und hinreichender Verarbeitbarkeit ohne vollständige granulometrische Optimierung möglich ist. Die hohe Flexibilität des verwendeten Rezepturentwicklungskonzepts eröffnet die Möglichkeit, lokal verfügbare Betonausgangsstoffe (mit nicht idealen Eigenschaften) einzusetzen. Weitere, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse deuten an, dass das Konzept auch mit CEM II umsetzbar ist, was das CO_2-Einsparpotenzial noch einmal erhöht. Es konnte gezeigt werden, dass die Frühfestigkeit, die Festigkeit nach 28 Tagen sowie die Schwind- und Kriechverformungen grundsätzlich im Vergleich zu Normalbeton nicht verschlechtert werden. Gleichzeitig sind noch weitere Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur- und Lagerungsrandbedingungen auf die genannten Eigenschaften erforderlich. Die Dauerhaftigkeitseigenschaften der Betone werden in [3] thematisiert. Um den Weg für den breiten Praxiseinsatz stark zementreduzierter Betone zu ebnen, müssen die technisch-wissenschaftlichen Zusammenhänge weiter erforscht und eine breitere Datenbasis erarbeitet werden, auf deren Grundlage technische Regeln weiter entwickelt werden können. Im vorliegenden Fall wurden Betone mit extrem niedrigem Zementgehalt und sehr hohem PCE-Fließmittelgehalt verwendet, um die Machbarkeitsgrenzen aufzuzeigen. In der Praxis könnten je nach Einsatzzweck auch höhere Zementgehalte und geringere Fließmittelmengen gewählt werden.

Literatur

[1] Budelmann, H., Lohaus, L., Wolter, A., et al.: Development and evaluation concept for CO_2-reduced concretes. In: BWI Betonwerk International. H. 3, S. 12-22, 2015.

[2] Budelmann, H., Wachsmann, A., Hermerschmidt, W., et al.: Performance-related concepts towards concrete construction with reduced carbon dioxide burden. In: 4th Int. Symp. Life-Cycle Civil Eng. (IALCCE), pp. 2018-2025. Tokio, 2014.

[3] Begemann, C., Lohaus, L.: CO_2-basierte Performancekriterien für den Entwurf und Vergleich von Betonen mit verminderter CO_2-Last. In: 19. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2015.

[4] Heidmann-Ruhz, M., Wolter, A.: Betonbauweise mit reduzierter CO_2-Last – Wie hoch ist das Einsparpotential neuer Betone? In: 19. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2015.

[5] Gläser, T.: Eine neue Methode zur Optimierung der Teilchenbeweglichkeit für den Entwurf bauaufgabenspezifischer Hochleistungsbetone. Dissertation, LU Hannover, 2015 (in Vorbereitung).

[6] Lohaus, L., Begemann, C., Budelmann, H., et al.: A new performance-based design concept for developing CO_2-reduced „RedCarb“-concrete. In: Int. Symp. Sustainability, Environmentally Friendly Concrete (Eco-Crete). Reykjavik, Island, 2014.

[7] Krauss, H.-W., Wachsmann, A., Hermerschmidt, W., et al.: A new performance-based mix design concept for CO_2-reduced concrete by the use of local raw materials. In: 14th Int. Conf. on the Chemistry of Cement (ICCC). Peking, 2015.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Hans-W. Krauss h.krauss@ibmb.tu-bs.de
Technische Universität Braunschweig
Beethovenstraße 52

38106 Braunschweig

Nobis, C., Vollpracht, A., Brameshuber, W.

Die Anwendung von Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff: Das *k*-Wert-Konzept der DIN EN 206

1. Einführung

In der harmonisierten Norm DIN EN 15167-1 sind seit 2006 die stofflichen Anforderungen an gemahlenen Hüttensand als Betonzusatzstoff des Typs II geregelt. Die im Juli 2014 eingeführte europäische, nicht harmonisierte Betonnorm DIN EN 206 beinhaltet erstmals drei verschiedene, aber gleichwertige und allgemein anerkannte Konzepte für die Anwendung von Betonzusatzstoffen des Typs II: Das in Deutschland bekannte "*k*-Wert-Konzept", das in Großbritannien etablierte "Bindemittelaustauschkonzept" (EPCC) und das z. B. in den Niederlanden angewandte "Konzept gleicher Betonleistungsfähigkeit" (ECPC). Das Institut für Baustoffforschung (FEhS) und das Institut für Bauforschung der RWTH Aachen University (ibac) führten in den Jahren 2011 bis 2015, getragen vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF), ein umfangreiches Forschungsprojekt mit dem Titel "Entwicklung von Anwendungsregeln für Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff" durch. Darin wurde erstmals versucht, auf gleicher Datenbasis die drei Anwendungskonzepte für Hüttensandmehl zu untersuchen und damit einen Beitrag für zukünftige Normen zur Verfügung zu stellen.

In diesem Beitrag werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens zu den Untersuchungen des *k*-Wert-Konzepts dargestellt. Die Untersuchungen zu den beiden Performancekonzepten EPCC und ECPC werden in einem gesonderten Beitrag vorgestellt [1]. In diesem werden außerdem die Zielsetzung und Umsetzung des Forschungsvorhabens beschrieben.

2. Allgemeines zum *k*-Wert Konzept

Das Prinzip des *k*-Wert Konzeptes wurde 1967 von Iain A. Smith für Beton mit Flugasche eingeführt [2] und wurde seitdem weiter entwickelt. Im *k*-Wert-Konzept wird üblicherweise der zementäquivalente Druckfestigkeitsbeitrag eines Betonzusatzstoffes des Typs II, der sogenannte *k*-Wert, bestimmt. Dieser kann Werte zwischen 0 (kein Festigkeitsbeitrag) und 1 (Festigkeitsbeitrag in gleicher Höhe wie der untersuchte Zement) oder höher annehmen. Hierzu werden mehrere Referenzbetone ohne Betonzusatzstoff, i. d. R. drei, mit unterschiedlichen Wasserzementwerten (w/z-Werten) hergestellt und die Druckfestigkeiten mit denen von Prüfbetonen verglichen, bei denen ein Anteil des Zementes gegen den Betonzusatzstoff ausgetauscht wurde. Die w/z-Werte der Referenzbetone werden den Wasserbindemittelwerten (w/b-Werten) der Prüfbetone unter Berücksichtigung des *k*-Wertes als äquivalente Wasserzementwerte ($w/z_{eq} = w/(z + k \cdot h)$) gleichgesetzt. Die Dauerhaftigkeit der nach dem *k*-Wert-Konzept hergestellten Betone muss zusätzlich nachgewiesen werden.

Die DIN EN 206 definiert den *k*-Wert über die Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen mit Typ II-Betonzusatzstoffen. Als Näherungskriterium für die Dauerhaftigkeit ist ein Vergleich der Druckfestigkeiten, sofern zutreffend, ausreichend. Für Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1 wird in der Norm zur Herstellung von Beton mit CEM I oder

CEM II/A nach DIN EN 197-1 ein genereller *k*-Wert von 0,6 empfohlen. Der Anteil von Hüttensandmehl zu Zement (h/z) soll 1,0 Massenanteile nicht überschreiten. Falls eine größere Menge an Hüttensandmehl verwendet wird, sollte die Mehrmenge nicht bei der Berechnung des w/z_{eq}-Wertes und des Mindestzementgehalts, der je nach Expositionsklasse gefordert wird, berücksichtigt werden.

Im technischen Bericht des europäischen Komitees für Normung CEN/TR 16639 ist eine Methode zur Berechnung des *k*-Wertes dargestellt [3]. Das dort beschriebene Verfahren stellt lediglich die Vorgehensweise für den Vergleich von Betondruckfestigkeiten dar. Dauerhaftigkeitsrelevante Kriterien zur Bestimmung des *k*-Wertes werden in der Praxis nicht angewendet. Ansätze hierzu lassen sich in der Literatur finden [4].

3. Ausgangsstoffe

Es wurden drei CEM I 42,5 R (Z1 - Z3), ein CEM II/B-S 42,5 N (Z4) und zwei CEM III/A (Z5 und Z6) in das Forschungsvorhaben einbezogen. In den Untersuchungen wurden zudem sechs Hüttensande (HS 1 - HS 6) verwendet, die die Bandbreite der in Mitteleuropa hergestellten Hüttensande hinsichtlich der Reaktivität abdecken. Die Hüttensande wurden auf Zielfeinheiten von 3500, 4200 und 5500 cm²/g nach Blaine aufgemahlen. Es ergaben sich 18 Hüttensandmehle, von denen sechs für die *k*-Wert-Bestimmung ausgewählt wurden (HS 1 (42), HS 2 (35), HS 2 (42), HS 5 (42), HS 6 (42) und HS 6 (55)). Ergänzt wird die Auswahl durch drei Hüttensandmehle aus Osteuropa (HS D - HS F). Die Eigenschaften der Zemente und Hüttensandmehle sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Chemische und physikalische Eigenschaften der Zemente und Hüttensandmehle

Parameter (getrocknete Probe)	Einheit	CEM I			CEM II/B-S	CEM III/A		HS 1	HS 2		HS 5	HS 6		HS		
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	(42)	(35)	(42)	(42)	(42)	(55)	D	E	F
LOI (Luft)	M.-%	1,84	2,60	2,62	0,78	0,83	0,78	-1,04	n. b.		-1,70	n. b.		-0,96	-0,74	-0,32
LOI (Argon)		n. b.	n. b.	n. b.	3,52	3,73	3,52	0,24	n. b.		0,37	n. b.		1,61	0,43	1,00
Unlösl. (ETDA)		n. b.	n. b.	n. b.	24,9	33,8	24,9	n. b.	n. b.		n. b.	83,30		58,9	70,7	52,3
CO_2 (CSA)		1,26	1,53	1,40	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.		0,08	0,03		0,72	0,31	0,66
SO_3 (gravimter.)		3,23	2,99	2,81	2,86	2,73	3,16	0,16	0,21		0,04	0,28		0,37	0,01	0,01
Sulfid, S^{2-}		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,83	1,39		1,07	0,67		1,20	0,73	0,71
Chlorid (HNO_3)		0,02	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	n. b.	n. b.		n. b.	n. b.		0,02	0,01	0,03
Al_2O_3		5,19	5,64	5,18	7,02	7,03	8,19	10,7	10,6		11,2	11,1		7,25	9,26	8,73
CaO		65,1	62,7	65,0	55,5	55,3	53,7	43,1	41,5		37,4	35,8		45,9	35,6	39,6
FeO		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,78	0,37		0,21	0,62		n. b.	n. b.	n. b.
Fe_2O_3		2,03	2,20	3,06	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.		n. b.	n. b.		0,35	0,17	0,20
MgO		0,97	1,50	1,36	3,51	3,51	3,52	6,9	6,8		11,0	9,8		5,17	12,6	10,0
MnO		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,62	0,41		0,14	1,63		0,25	0,40	0,33
SiO_2		20,3	20,4	20,3	25,1	26,4	26,9	36,5	37,5		36,2	40,0		36,9	38,3	37,5
TiO_2		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,54	0,20		0,72	0,47		0,30	0,46	0,23
Na_2O		0,31	0,20	0,10	0,16	0,30	0,20	0,26	0,51		0,39	0,31		0,38	0,47	0,38
K_2O		0,60	0,95	0,41	0,69	0,67	0,76	0,60	6,8		0,78	1,11		0,39	0,41	0,30
Na_2O_{eq}		0,70	0,82	0,37	0,61	0,74	0,69	-	-		-	-		-	-	-
HS-Gehalt		-	-	-	27	46	43	-	-		-	-		-	-	-
C+M+S	-	-	-	-	-	-	-	86,5	85,8		84,6	85,6		88,0	86,5	87,1
(C+M)/S		-	-	-	-	-	-	1,37	1,29		1,34	1,14		1,38	1,26	1,32
F-Wert[1)]		-	-	-	-	-	-	1,55	1,48		1,34	1,25		1,52	1,33	1,42
Blaine-Wert	cm²/g	4240	3580	3400	3870	3310	4550	4400	3470	4240	4060	4180	5580	2919	2675	3174
Glasgehalt		-	-	-	-	-	-	99,4	100,0		99,9	97,2		70,8	87,4	66,9

n. b.: nicht bestimmt

1) $(CaO+0,5\cdot S^{2-}+0,5\cdot MgO+Al_2O_3) / (SiO_2+MnO)$

4. Vorgehen

Ein wesentliches Ziel des Forschungsvorhabens war es, einen Vorschlag für Hüttensandmehlklassen für das *k*-Wert-Konzept zu erarbeiten. Aus den Vorarbeiten des FEhS lag eine Schätzung für den minimalen *k*-Wert von Hüttensandmehl nach DIN EN 15167-1 vor. Dieser lag bei *k* = 0,5. Zu Beginn des Forschungsvorhabens war angedacht, drei Klassen mit den *k*-Werten 0,5, 0,7 und 0,9 festzulegen. Dieses Projekt konzentrierte sich dabei auf die beiden höheren Klassen, die marktüblichen Hüttensanden in Deutschland gerecht werden. Untersucht wurden die sechs ausgewählten Hüttensandmehle HS 1 (42), HS 2 (35), HS 2 (42), HS 5 (42), HS 6 (42) und HS 6 (55). Um auch die niedrige Klasse von *k* = 0,5 zu verifizieren, wurden die drei Hüttensandmehle aus Osteuropa (HS D - HS F), die aus einem älteren Forschungsvorhaben des ibac stammten [5], einbezogen. Zwei dieser Hüttensandmehle genügten gerade den Minimalanforderungen der DIN EN 15167-1 (HS D und HS F). Ein Hüttensandmehl erfüllte diese Anforderungen knapp nicht (HS E).

An den Hüttensandmehlen mit einer vorgesehenen Klasse von *k* = 0,7 bzw. 0,9 wurden die *k*-Werte an Kombinationen mit Z1 bis Z4 und h/z = 0,3 sowie 1,0 im Betonmaßstab bestimmt. In früheren Forschungsvorhaben am ibac hat es sich als günstig erwiesen, bei der Konzeptionierung der Prüfbetone einen *k*-Wert in realistischer Größenordnung für die w/z_{eq}-Werte abzuschätzen. Die Zuordnung der Hüttensandmehle zu den *k*-Wert-Klassen erfolgte auf Basis der Aktivitätsindizes. Bei den Betonen mit den Hüttensandmehlen HS 2 (35) und HS 6 (42) wurde bei der Berechnung des Wassergehaltes ein *k*-Wert von 0,7 und bei den restlichen Betonen mit Hüttensandmehl ein *k*-Wert von 0,9 angesetzt. Bei den Hüttensandmehlen aus Osteuropa wurde bei der Herstellung der Betone mit Z1 und h/z = 1,0 ein *k*-Wert von 0,6 zum Ansatz gebracht. Die Prüftermine waren 7, 28, 56 und 91 Tage. Bei den Mischungen mit h/z = 1,0 wurde zusätzlich der *k*-Wert nach 2 Tagen bestimmt. Die Untersuchung an den Z3-Hüttensandmehl-Kombinationen sowie an den osteuropäischen Hüttensandmehlen erfolgte lediglich nach 28 Tagen. Die w/z_{eq}-Werte der Betone wurden so gewählt, dass die Druckfestigkeiten im Druckfestigkeits-w/z_{eq}-Diagramm mit einer Geraden abgeschätzt werden können. Die Bindemittelgehalte betrugen 320, 300 bzw. 280 kg/m³. Die Zusammensetzung der Betone ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2: Bindemittel- und Wassergehalte der Betone zur *k*-Wert-Bestimmung

Parameter		Einheit	Referenzbetone			Prüfbetone mit h/z = 0,3			Prüfbetone mit h/z = 1,0		
			a	b	c	a	b	c	a	b	c
Gehalt an	Zement	kg/m³	320,0	300,0	280,0	246,2	230,8	215,4	160,0	150,0	140,0
	Hüttensandmehl		-	-	-	73,8	69,2	64,6	160,0	150,0	140,0
	Wasser		160,0	165,0	168,0	-	-	-	128,0[1)]	132,0[1)]	134,4[1)]
						148,9[2)]	153,6[2)]	156,4[2)]	136,0[2)]	140,3[2)]	142,8[2)]
						156,3[3)]	161,2[3)]	164,1[3)]	152,0[3)]	156,8[3)]	159,6[3)]
w/z_{eq}-Wert		-	0,50	0,55	0,60	0,50	0,55	0,60	0,50	0,55	0,60

[1)] Herstellung mit k = 0,6 (HS D - HS F),
[2)] Herstellung mit k = 0,7 (HS 2 (35) und HS 6 (42))
[3)] Herstellung mit k = 0,9 (HS 1 (42), HS 2 (42), HS 5 (42, und HS 6 (55))

Zu jedem Prüftermin erfolgte die Bestimmung des *k*-Wertes durch Vergleich mit den Referenzbetonen ohne Hüttensandmehl analog zu dem in [2] beschriebenen Verfahren. Hierzu wurden im Druckfestigkeits-w/b-Diagramm Regressionsgeraden durch die Druckfestigkeiten der hüttensandhaltigen Betone und der Referenzbetone erstellt. Durch das Gleichsetzen der Regressionsgeradengleichungen und der Beziehung

$w/z_0 = w/z_{eq} = w/(z + k \cdot h)$ kann für jeden w/z_0-Wert zu jedem Prüftermin ein *k*-Wert nach Formel (1) bestimmt werden. Das Ergebnis der Untersuchungen ist der über die drei w/z_0-Werte gemittelte *k*-Wert. Der *k*-Wert wird dabei so bestimmt, dass die Regressionsgerade der Prüfbetone im Druckfestigkeits-w/z_{eq}-Diagramm eine möglichst gute Überlagerung zu der Regressionsgeraden der Referenzbetone aufweist.

$$k = \frac{(n_h - n_0) \cdot (1 + h/z)}{m_0 \cdot h/z \cdot (w/z)_0} + \frac{m_h/m_0 \cdot (1 + h/z) - 1}{h/z} \quad (1)$$

k	*k*-Wert zum Prüfzeitpunkt in Abhängigkeit von w/z_0 und h/z
w/z_0	Wasserzementwert des Referenzbetons als Stützstelle der Regressionsgerade
h/z	Verhältnis Hüttensandmehl- zu Zementgehalt der Prüfbetone
n_0	Ordinatenabschnitt der Regressionsgerade der Referenzbetone im Druckfestigkeits-w/b-Diagramm
m_0	Steigung der Regressionsgerade der Referenzbetone im Druckfestigkeits-w/b-Diagramm
n_h	Ordinatenabschnitt der Regressionsgerade der Prüfbetone im Druckfestigkeits-w/b-Diagramm
m_h	Steigung der Regressionsgerade der Prüfbetone im Druckfestigkeits-w/b-Diagramm

Wesentlich einfacher ist es, den *k*-Wert über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate so anzupassen, dass die Druckfestigkeiten der Referenz- und Prüfbetone bestmöglich auf einer Geraden liegen.

Die Betone wurden im Anschluss an die *k*-Wert-Bestimmung hinsichtlich ihrer Dauerhaftigkeit untersucht. Die Untersuchungen erfolgten an den Hüttensandmehlen HS 2 (35), HS 2 (42), HS 5 (42) und HS 6 (42). Die Hüttensandmehle wurden anhand der Ergebnisse der *k*-Wert-Bestimmung in die *k*-Wert-Klassen 0,7 und 0,9 eingestuft und die Betone (Mischung c in Tabelle 2) mit entsprechenden Wassergehalten hergestellt. In diesem Beitrag wird exemplarisch das Carbonatisierungsverhalten vorgestellt. Die Carbonatisierungstiefe wurde an Betonprismen ($70 \cdot 70 \cdot 300\ mm^3$) nach 14, 28, 56, 91, 180 und 365 Tagen gemäß DAfStB Heft Nr. 422 bestimmt. Aus den Ergebnissen wurde die mittlere Carbonatisierungstiefe d_k zum jeweiligen Prüfzeitpunkt und die Carbonatisierungsgeschwindigkeit v_k nach 365 Tagen in $mm/\sqrt{t}$ bestimmt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 *k*-Wert Bestimmung

Die nach CEN/TR 16339 ermittelten *k*-Werte sind in der Tabelle 3 dargestellt. Bei den 2 und 7 Tages-Werten wurde der *k*-Wert zusätzlich mittels Gesamtregression bestimmt. Es zeigte sich, dass die Berechnung mittels Gesamtregression gerade bei den 2 Tages-Festigkeiten zu realistischeren Ergebnissen führt als nach CEN/TR 16639. Eine Gegenüberstellung einer exemplarischen *k*-Wert-Bestimmung der beiden Verfahren ist in Abbildung 1 gegeben.

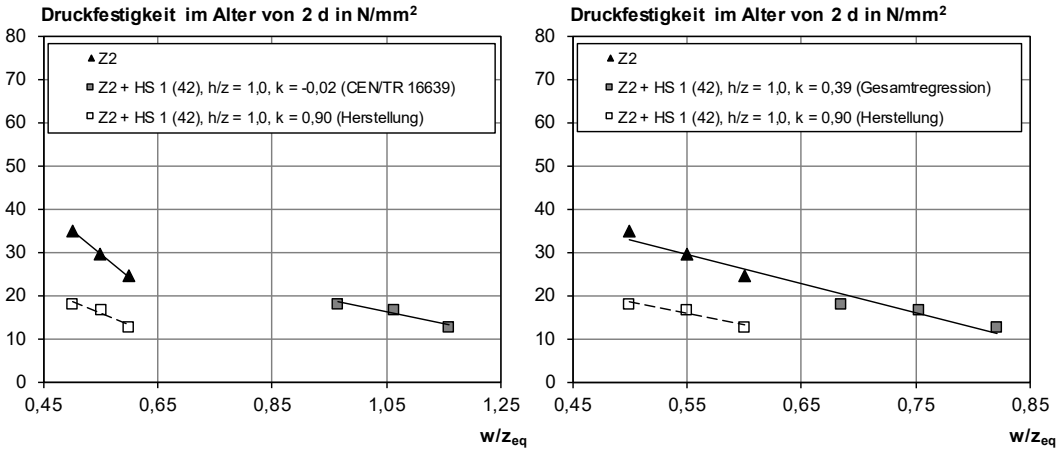


Abb. 1: *k*-Wert-Bestimmung nach CEN/TR 16339 (links) und Gesamtregression (rechts)

Tab. 3: *k*-Werte der Hüttensandmehle in Abhängigkeit vom Zement, h/z-Verhältnis und Prüfalter

Zement	Hüttensandmehl	h/z	h/k[1)]	*k*-Wert, Herstellung	*k*-Wert im Alter von							
					2 d		7 d		28 d		56 d	91 d
					CEN/TR 16639	Gesamtregression	CEN/TR 16639	Gesamtregression	CEN/TR 16639	Gesamtregression	CEN/TR 16639	
CEM I 42,5 R Z1	HS 1 (42)	0,3	-	0,9	n. b.		0,82	0,80	1,11	n. b.	1,15	1,10
		1,0	-		0,31	0,52	0,71	0,73	0,95	n. b.	0,95	0,99
	HS 2 (35)	0,3	-	0,7	n. b.		0,59	0,60	0,88	n. b.	0,95	0,95
		1,0	-		0,19	0,36	0,54	0,58	0,75	n. b.	0,79	0,79
	HS 2 (42)	0,3	-	0,9	n. b.		0,69	0,68	0,92	n. b.	1,01	1,03
		1,0	-		0,14	0,40	0,50	0,53	0,74	n. b.	0,82	0,84
	HS 5 (42)	0,3	-	0,9	n. b.		0,80	0,78	1,02	n. b.	1,08	0,99
		1,0	-		0,05	0,43	0,60	0,62	0,82	n. b.	0,86	0,88
	HS 6 (42)	0,3	-	0,7	n. b.		0,52	0,49	0,89	n. b.	0,93	0,92
		1,0	-		0,08	0,32	0,50	0,49	0,77	n. b.	0,81	0,80
	HS 6 (55)	0,3	-	0,9	n. b.		0,50	0,57	1,12	n. b.	1,17	1,25
		1,0	-		-0,01	0,37	0,47	0,52	0,90	n. b.	0,95	0,96
	HS D	1,0	-	0,6	n. b.				0,59	n. b.	0,62	n. b.
	HS E		-		n. b.				0,59	n. b.	0,60	n. b.
	HS F		-		n. b.				0,66	n. b.	0,71	n. b.
	HS 1 (42)	0,3	-	0,9	n. b.		0,86	0,86	1,02	n. b.	1,13	1,11
		1,0	-		-0,02	0,39	0,72	0,74	0,91	n. b.	1,04	1,05
	HS 2 (35)	0,3	-	0,7	n. b.		0,40	0,48	0,68	n. b.	0,98	1,04
		1,0	-		-0,06	0,26	0,41	0,48	0,69	n. b.	0,77	0,80
	HS 2 (42)	0,3	-	0,9	n. b.		0,50	0,54	0,78	n. b.	0,99	1,04
		1,0	-		-0,09	0,32	0,43	0,52	0,73	n. b.	0,85	0,87
	HS 5 (42)	0,3	-	0,9	n. b.		0,68	0,68	0,84	n. b.	1,04	1,00
		1,0	-		-0,27	0,35	0,50	0,64	0,85	n. b.	1,00	1,02
	HS 6 (42)	0,3	-	0,7	n. b.		0,58	0,58	0,93	n. b.	1,17	1,31
		1,0	-		0,19	0,31	0,53	0,53	0,81	n. b.	0,96	0,95
	HS 6 (55)	0,3	-	0,9	n. b.		0,83	0,84	1,24	n. b.	1,38	1,47
		1,0	-		-0,02	0,33	0,56	0,60	0,92	n. b.	1,07	1,06
	HS 1 (42)	1,0	-	1,0	n. b.					0,92[2)]	n. b.	
	HS 2 (35)		-		n. b.					0,57[2)]	n. b.	
	HS 2 (42)		-		n. b.					0,68[2)]	n. b.	
	HS 5 (42)		-		n. b.					0,82[2)]	n. b.	
	HS 6 (42)		-		n. b.					0,81[2)]	n. b.	
	HS 6 (55)		-		n. b.					0,97[2)]	n. b.	
CEM II/B-S 42,5 R Z4	HS 1 (42)	0,3	0,81	0,9	n. b.		0,71	0,74	0,95	n. b.	0,94	1,00
		1,0	1,83		-0,29	0,36	0,66	0,73	0,89	n. b.	0,84	0,92
	HS 2 (35)	0,3	0,81	0,7	n. b.		0,48	0,51	0,69	n. b.	0,63	0,72
		1,0	1,83		0,06	0,33	0,52	0,56	0,68	n. b.	0,68	0,72
	HS 2 (42)	0,3	0,81	0,9	n. b.		0,64	0,71	0,89	n. b.	0,80	0,98
		1,0	1,83		0,14	0,46	0,67	0,75	0,91	n. b.	0,87	0,98
	HS 5 (42)	0,3	0,81	0,9	n. b.		0,51	0,60	0,67	n. b.	0,68	0,87
		1,0	1,83		12,63	0,09	0,67	0,71	0,80	n. b.	0,80	0,84
	HS 6 (42)	0,3	0,81	0,7	n. b.		0,37	0,39	0,50	n. b.	0,58	0,65
		1,0	1,83		-0,94	0,14	0,26	0,38	0,46	n. b.	0,43	0,55
	HS 6 (55)	0,3	0,81	0,9	n. b.				0,92	n. b.	0,94	1,06
		1,0	1,83		n. b.		0,58	0,69	0,92	n. b.	0,92	0,99

n. b. nicht bestimmt
1) Verhältnis von Hüttensand- zu Klinkergehalt bei einem Hüttensandgehalt von 27 M.-% des CEM II/B-S
2) Ergebnisse des FEhS

Der *k*-Wert steigt für alle untersuchten Hüttensandmehle mit dem Prüfungsalter an. Aufgrund der im Vergleich zu CEM I langsameren Hydratationsgeschwindigkeit der latent hydraulischen Hüttensandmehle sind die Frühfestigkeiten vergleichsweise niedrig. Dies erklärt die niedrigen *k*-Werte nach 2 und 7 Tagen. Zwischen 56 und 91 Tagen wird meist nur noch ein geringer Anstieg festgestellt. Weiterhin ist ersichtlich, dass die *k*-Werte tendenziell mit zunehmendem h/z-Verhältnis sinken und mit größerer Feinheit der Hüttensandmehle steigen. Beim niedrigsten h/z-Verhältnis von 0,3 bewegen sich die *k*-Werte der Hüttensandmehle in Kombination mit dem CEM I im bemessungsrelevanten Alter von 28 Tagen je nach Feinheit in einer Größenordnung von 0,68

(Z2 + HS 2 (35)) bis 1,24 (Z2 + HS 6 (55)). Bei h/z = 1,0 umfasst die Brandbreite Werte von 0,57 (Z3 + HS 2 (35)) bis 0,97 (Z3 + HS 6 (55)). Die untersuchten osteuropäischen Hüttensandmehle, die die Normanforderungen der DIN EN 15167-1 erfüllten, wiesen nach 28 Tagen *k*-Werte von 0,59 und 0,66 auf. Wenn man die Anforderungen der Norm unterschreitet, dann wird ein *k*-Wert von 0,59 erreicht. In Kombination mit dem CEM II/B-S erreichen alle Hüttensandmehle geringere *k*-Werte.

Anhand der ermittelten *k*-Werte wurde auf Basis von verschiedenen Parametern, wie Glasgehalt, Reaktivität, TiO_2-Gehalt und Mahlfeinheit der Hüttensandmehle, ein Vorschlag für eine *k*-Wert-Klassierung erarbeitet (siehe Tabelle 4). Es können zwei verschiedene *k*-Wert-Klassen von 0,6 und 0,8 empfohlen werden.

Tab. 4: Vorgeschlagene Hüttensandmehl-Klassen für die Kombination mit CEM I

Parameter		Einheit	k_1 = 0,6	k_2 = 0,8		
Glasgehalt		Vol.-%	≥ 67	≥ 90		
Reaktivität	(C+M)/S	-	≥ 1,0		≥ 1,20	≥ 1,30
	F-Wert[1)]		-	-	≥ 1,30	≥ 1,50
TiO_2-Gehalt		M.-%	-	≤ 1,00		1,01 - 1,50
Mahlfeinheit (Blaine)		cm²/g	≥ 2750	≥ 5200	≥ 4000	
Anzahl der Kombinationen		-	16	3	7	2)
Spannweite der k-Werte (28 d)			0,57 - 0,96	0,90 - 0,97	0,82 - 1,12	
Mittelwert			0,74	0,93	0,93	

1) $(CaO+0,5\cdot S^{2-}+0,5\cdot MgO+Al_2O_3) / (SiO_2+MnO)$
2) Für diese Klasse liegen keine Erfahrungswerte vor. Die Werte beruhen auf der Auswertung der Hüttensanddatenbank des FEhS. Es wird vermutet, dass hohe Reaktivitäten den ungünstigen Einfluss von hohen TiO_2-Gehalten ausgleichen.

4.2 Carbonatisierungsverhalten

Abbildung 2 zeigt eine Übersicht der Carbonatisierungsgeschwindigkeiten nach einem Jahr Lagerung in Normalklima (20°C/65 r. F.) bezogen auf den reziproken Wert der Druckfestigkeit zu Beginn der Hauptlagerung nach 7 Tagen ($1/\sqrt{f_{cm,VL}}$). Die Darstellung ist dem Zulassungsverfahren des Deutschen Instituts für Bautechnik entlehnt, mit dem das Carbonatisierungsverhalten neuer Bindemittelsysteme im Vergleich zu bekannten Systemen beurteilt werden kann. Mit zunehmenden Werten für $1/\sqrt{f_{cm,VL}}$ steigen die Carbonatisierungsgeschwindigkeiten.

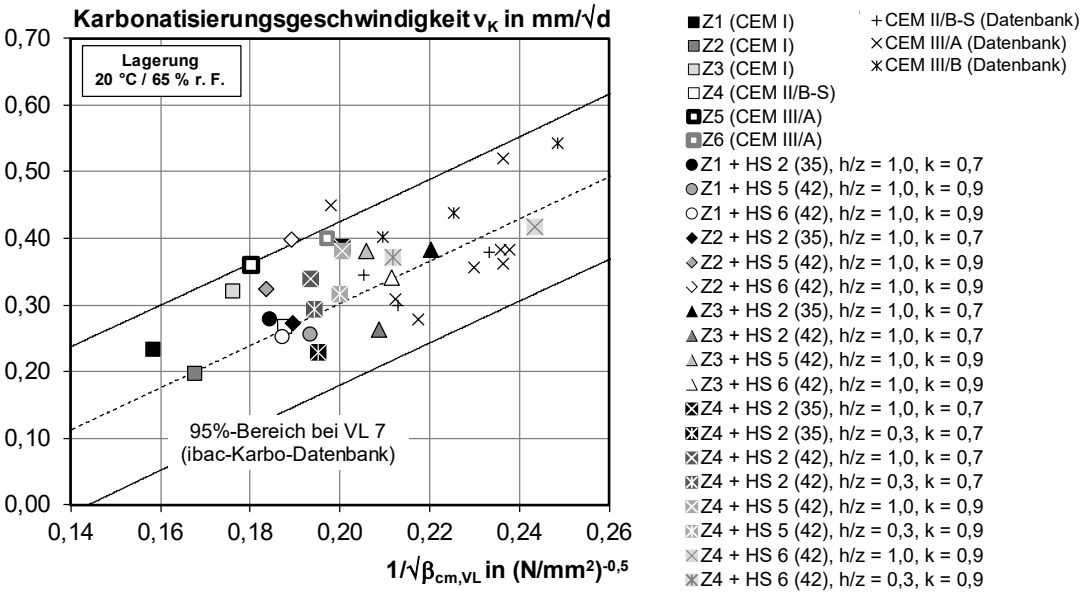


Abb. 2: Zusammenhang zwischen Carbonatisierungsgeschwindigkeit und $1/\sqrt{f_{cm,VL}}$

Zur Beurteilung des Carbonatisierungsverhaltens der Betone des Forschungsvorhabens wurde ein 95 % Prognoseband aus ca. 140 normkonformen Betonen aus der Carbonatisierungsdatenbank des ibac erstellt. Dieser Bereich ist im Diagramm gekennzeichnet. Es ist ersichtlich, dass die Betone mit Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff innerhalb dieses Prognosebandes liegen und somit in ihrem Carbonatisierungsverhalten üblichen normkonformen Betonen entsprechen. Tendenziell liegen die Carbonatisierungsgeschwindigkeiten der Betone mit Hüttensandmehl in der oberen Hälfte des Prognosebandes. Dies ist dadurch bedingt, dass das Prognoseband aus normkonformen CEM I-Betonen sowie hüttensandhaltigen Betonen mit CEM II/B-S, CEM III/A und CEM III/B erstellt wurde. Die CEM I-Betone liegen im Prognoseband tendenziell niedriger als die hüttensandhaltigen Betone, da sie eine im Vergleich niedrigere Carbonatisierungsgeschwindigkeit aufweisen. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeiten der Betone mit Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff liegen in der gleichen Größenordnung wie die der CEM II/B-S- bzw. CEM III-Betone. Zur Einordnung dieser Ergebnisse wurden einige hüttensandhaltige Betone aus der Datenbank des ibac mit in die Darstellung aufgenommen. Ausgewählt wurden CEM II/B-S, CEM III/A und CEM III/B der Festigkeitsklasse 32,5 N und R. Der w/z-Wert dieser Betone beträgt wie auch der der Referenzbetone aus dem Forschungsvorhabens jeweils 0,60. Der Zementgehalt dieser Vergleichsbetone liegt zwischen 280 und 300 kg/m³. Mit steigendem Hüttensandgehalt der Zemente sind die Carbonatisierungsgeschwindigkeiten tendenziell höher.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde gezeigt, dass von den untersuchten Hüttensandmehlen niedriger Qualität, d. h. geringer Reaktivität und Mahlfeinheit, in Betonen mit üblichen CEM I der Festigkeitsklasse 42,5 R ein *k*-Wert von etwa 0,6 erreicht werden konnte. Bei Hüttensandmehlen mit günstigeren chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden zum bemessungsrelevanten Alter von 28 Tagen *k*-Werte von über 0,8 bestimmt.

Auf Basis der untersuchten Hüttensandmehle und Daten aus anderen Forschungsvorhaben des FEhS und ibac wurde ein Vorschlag für eine *k*-Wert-Klasseneinteilung für unterschiedliche Hüttensandmehle erarbeitet. Die Parameter, die zur Bildung dieser Klassen herangezogen wurden, waren Glasgehalt, Reaktivität als erweiterte Basizität und F-Wert, TiO_2-Gehalt und die Mahlfeinheit nach Blaine.

Das Carbonatisierungsverhalten der *k*-Wert-Konzept-Betone mit Hüttensandmehlen als Betonzusatzstoff liegt in der gleichen Größenordnung wie die der normkonformen hüttensandhaltigen Referenzbetone. Die Betone mit Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff können als dauerhaft in den Expositionsklassen XC eingestuft werden. Weitere Ergebnisse sind im Abschlussbericht des Forschungsvorhabens veröffentlicht [6].

6. Dank

Das IGF-Vorhaben 16743 N der Forschungsvereinigungen VDEh-Gesellschaft zur Eisenforschung mbH und Forschungsgemeinschaft Transportbeton e. V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom BMWi aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei ebenso wie den beteiligten Industriepartnern an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Literatur

[1] Feldrappe, V., Ehrenberg, A.: Die Anwendung von Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff: Die Performance-Konzepte der DIN EN 206. In: 19. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 16. - 18.09.2015 (Veröffentlichung mit diesem Beitrag)

[2] Smith, I. A.: The Design of Fly Ash Concrete. Proceedings of the Institution of Civil Engineers 36 (4), 1967, S. 769-790

[3] CEN European Committee for Standardization: Use of *k*-value concept, equivalent concrete performance concept and equivalent performance of combinations concept (CEN/TR 16639). CEN/TC 104, 2014, Brüssel, Belgien

[4] Nobis, C., Vollpracht, A.: *k*-value for carbonation of concretes with supplementary cementitious materials. In: 27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in conjunction with the 69th RILEM Week conference (Concrete 2015), Melbourne, 30.08. - 02.09.2015 (angenommen)

[5] Brameshuber, W., Vollpracht, A., Rasch, S.: Erarbeitung von Anwendungsregeln für Hüttensand als Betonzusatzstoff gemäß der harmonisierten Europäischen Stoffnorm. Aachen: Institut für Bauforschung, RWTH Aachen University, 2009 (F 7038)

[6] Feldrappe, V., Nobis, C., Vollpracht, A., Ehrenberg, A., Brameshuber, W.: Schlussbericht zum IDF-Vorhaben „Entwicklung von Anwendungsregeln für Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff“ der Forschungsstellen Nr. (1), FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e. V. und Nr. (2), ibac - Institut für Bauforschung der RWTH Aachen University, Duisburg und Aachen, 2015

Ansprechpartner:

Prof. Dr.-Ing. Anya Vollpracht
Institut für Bauforschung und
Lehrstuhl für Baustoffkunde
der RWTH Aachen University
Schinkelstr. 3

52062 Aachen

vollpracht@ibac.rwth-aachen.de

Horsch, J., Vollpracht, A., Spanka, G., Rickert, J.

Influences of testing conditions on the leaching of trace elements

1. Introduction

Construction products are essential to satisfy the requirements of the modern industrial society. However, each building activity is associated with an interference with the environment. Acc. to the European Construction Products Regulation (CPR) construction works must be designed and built in such a way that they will, throughout their life cycle, not be a threat to the hygiene or health of workers, occupants or neighbours, nor have an exceedingly high impact on the environmental quality or on the climate during their construction, use and demolition [1]. To ensure that the above-mentioned basic principles are fulfilled, in different Member States different valuation methods have been worked out. Depending on national regulations different parameters must be tested e. g. in a tank leaching test [2, 3] and different thresholds should not be exceeded. The following results illustrate the influence of varied test conditions especially the pre-treatment of concrete on the results of a tank-leaching test acc. to CEN/TS 16637-2 [2]. Exemplary the results for one cement used in this program are presented.

2. Experimental program

2.1 Raw Materials

A commercial available ordinary Portland cement CEM I 42,5 R was used. The concrete production was performed with tap water equilibrated at (20 ± 2) °C. For the tank leaching test solely deionized water was used. The trace element analysis was performed with ultrapure water of quality 1 acc. to EN ISO 3696 [4]. The aggregate was a rhenish gravel with a grading curve A/B 16 acc. to DIN 1045-2 [5].

2.2 Concrete composition

The composition of the concrete complies with the recommended concrete composition for tank-leaching tests given in [3] of the German Institute of Structural Engineering (DIBt). The concrete B1 contained 280 kg cement and approximately 1915 kg aggregate per cubic metre. The w/c-ratio was 0.60.

2.3 Experimental Process

2.3.1 Mixing of concrete and storage of the concrete cubes

Before mixing the raw materials for the concrete were equilibrated at (20 ± 2) °C. The formwork was cleaned thoroughly and PTFE (Polytetrafluorethylene)-spray was used as release agent. 11 test cubes with an edge length of 100 mm were prepared acc. to DIN EN 12390-2 [6] for the leaching test. The top sides of the cubes were covered with

foil to prevent carbonation or contamination. After 24 hours the cubes were demoulded and prepared for storage. The storage conditions are listed in Tab.1.

Tab.1:
Pre-storage of concrete B1 before starting leaching test

Variation Nr.	Description	Number of samples
1	56 days in foil at 20°C	5 cubes
2	7 days in foil, then 49 days at 20°C and 65 % r. H.	3 cubes
3	56 days at 20°C and 95 % r. H.	3 cubes

2.3.2 Tank-leaching test

The tank-leaching test was performed acc. to CEN/TS 16637-2 “Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test“ (DSLT). A schematic drawing of this test is given in Fig.1.

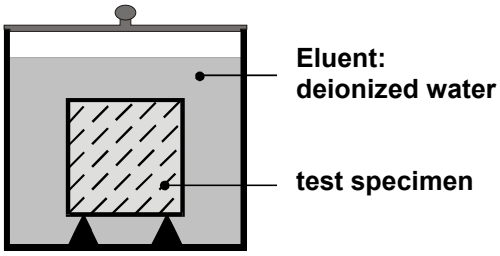


Fig.1 Schematic drawing of the tank-leaching test (DSLT)

A temperature of (22 ± 3) °C and a ratio of the eluent volume to the cube surface of 80 ± 1 L/m^2 was adjusted for each single cube. The cubes were immersed in deionized water for 64 days and samples were taken after eight defined periods (¼, 1, 2¼, 4, 9, 16, 36 and 64 days). After each period the eluent was completely removed, a sample of it (eluate) analysed and the remainder discarded. For every period fresh deionized water was used as eluent. Eight eluates result from this procedure.

Based on the determined concentrations a cumulative release was calculated acc. to equation (1).

$$E_n = \sum_{i=1}^{n} E_i = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot \frac{V}{O} \qquad (1)$$

E_n cumulative release at the end of an interval n in mg/m^2

E_i release of the eluation step i in mg/m^2

c_i concentration in eluate i in mg/L

V/O volume of the eluente related to the surface of the test specimen, here V/O = 80 L/m^2

2.3.3 Analysis

For the quantification of most of the trace elements an Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS) was used (As, Ba, Cr, Cd, Cu, Mo, Co, Ni, Pb, Tl, V, Zn). Mercury was analysed with a Flow-Injection Mercury System (FIMS) using the cold vapour technique. The elements boron, barium and zinc as well as potassium, sodium and calcium were analysed with an ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer). The elements antimony and selenium were analysed with a Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer (GF-AAS). Cyanide was analysed with a photometric method following DIN 38405. Ion chromatography was used for sodium, potassium, calcium, chloride, fluoride and sulphate. The pH-value was determined with a pH-meter, the conductivity with a conductivity meter.

3. Results and discussion

As described in Tab.1 the pre-storage of the test specimen was varied. Five of the cubes were stored in foil under exclusion of air, three with temporary contact to air and three cubes with contact to air for the complete pre-storage period. Only the cubes that had contact to air had the opportunity to react with carbon dioxide (CO_2) on the surface. This carbonation process was accompanied with a consumption of calciumhydroxide, lowering the pH-value on the surface near regions and less hydroxide was released. This can be seen in Fig.2. Consequently the cubes stored under exclusion of air that had no opportunity to carbonate resulting in the highest release of hydroxide.

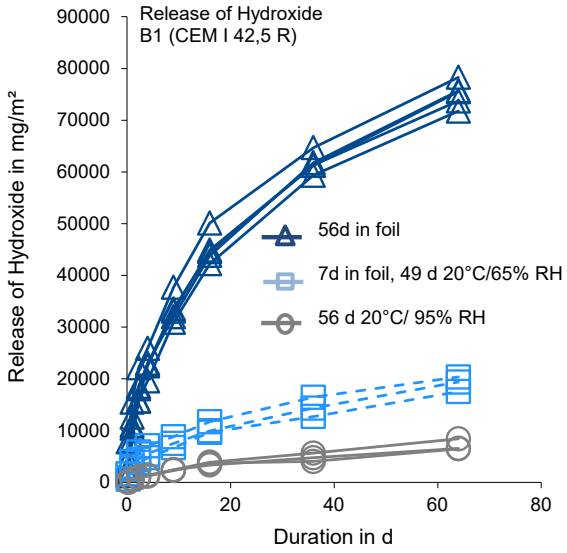


Fig.2: Release of hydroxide in mg/m² of concrete cubes with different pre-storage conditions

Arising from these different pH-values the release of trace elements was influenced in different ways. The trace elements analysed in this project could be divided in three groups concerning the influence of pre-storage on release of a particular trace element. The first group includes the elements showing the same release if pre-stored with or without contact to air. The second group consists of the elements with a lower release if the concrete cubes were pre-stored under exclusion of air. The remaining elements showing a higher release if pre-stored under exclusion of air are compiled in the third

group. This classification of the elements can be seen in Tab.2. Ions that are typically not classified as trace elements in eluates of concretes are indicated in brackets. In nearly all eluates the concentration of cyanide, cadmium, mercury and selenium was below the limit of quantification.

Tab.2:
Influence of concretes pre-storage conditions on the release of trace elements

No influence of pre-storage on the release of trace elements	lower release if the cubes were pre-stored under exclusion of air	higher release if the cubes were pre-stored under exclusion of air
Cu, Zn, (Na), (K)	As, Sb, B, Cr, V, Mo, B, F, (SO_4)	Ba, Co, Ni, Pb, Tl, (OH), (Ca), (Cl)

( ) no trace element

Cobalt is an example for the group of elements with a higher release if the cubes were pre-stored under exclusion of air. The release of cobalt is shown in Fig.3.

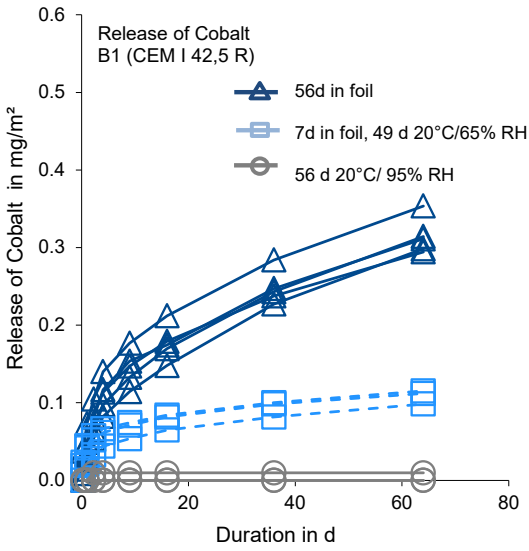


Fig.3: Release of cobalt in mg/m² of concrete cubes with different pre-storage conditions

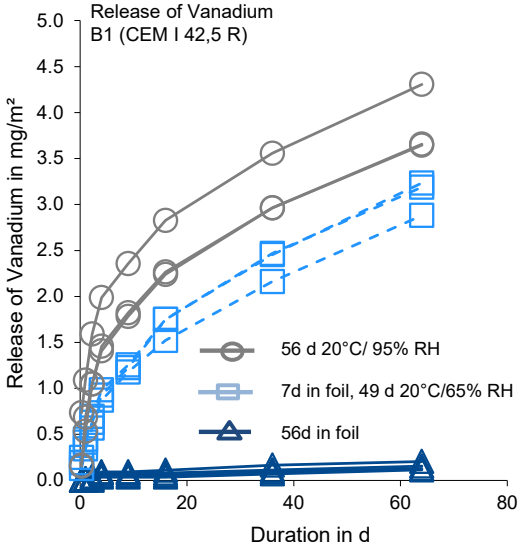


Fig.4: Release of vanadium in mg/m² of concrete cubes with different pre-storage conditions

The release of cobalt is correlated with the release of hydroxide (compare Fig.2 and Fig.3). This means that with higher hydroxide releases (pH-values) more cobalt was released. In the carbonated test specimens cobalt was stronger incorporated or less mobile at lower pH-values. Another reason for the lower release of the carbonated samples might be the denser and less permeable microstructure induced by carbonation. The same behaviour was observed for barium, nickel, lead and thallium – see Tab. 2, 3rd column.

An example for the opposite release behaviour is vanadium as can be seen in Fig.4. The lower pH-values of the concrete cubes pre-stored with contact to air (due to carbonation) results in a higher release of vanadium. The vanadium release of the cubes pre-stored under exclusion of air can be graded as very low whereas the other concrete cubes (pre-stored with contact to air) reach a cumulative average release

value at 64 d just below the German limit value of 4.1 mg/m² [3, 7]. A similar release behaviour was also observed for arsenic, antimony, boron and chromium which can form oxyanions, such as chromate (CrO_4^{2-}) – see Tab. 2, 2nd column. Obviously a greater proportion of these oxyanions can pass into solution with decreasing pH value, mainly due to carbonation. As a mechanism the incorporation of oxyanions e.g. chromate, arsenate or vanadate in the hydration product ettringite ($3{\cdot}CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$) is often discussed [8-13]. These oxyanions are assumed to substitute sulphate in the structure of ettringite. Furthermore ettringite and its substitutes are only stable in a defined pH-range. A decreased pH-value due to carbonation leads to a destabilisation and decomposition of ettringite and its substitutes resulting in release of sulphate and of the oxyanions [13]. Fig.5 shows the release of sulphate and Fig.6 shows the release of molybdenum. The comparison of both figures demonstrates that the release of molybdenum and sulphate strongly correlates.

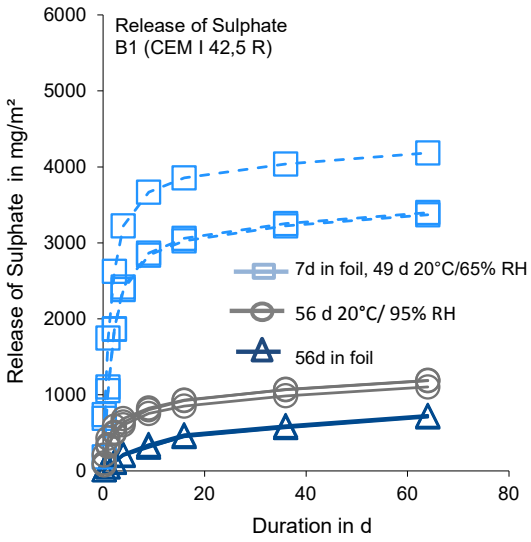


Fig.5: Release of sulphate in mg/m² of concrete cubes with different pre-storage conditions

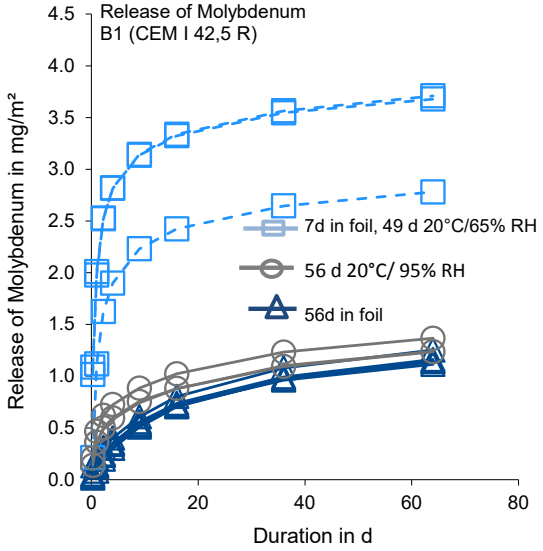


Fig.6: Release of molybdenum in mg/m² of concrete cubes with different pre-storage conditions

This correlation indicates that sulphate and molybdenum were incorporated in the same hydration products e.g. ettringite and released most likely with the same mechanism. The comparison of Fig.4, Fig.5 and Fig.6 reveals that vanadium is not released like sulphate and molybdenum. This indicates that the release of vanadium of the concrete is not controlled by the decomposition of ettringite but by the lower pH-value inside the concrete, as described above. The release of vanadium is therefore rather controlled by pH-dependent solubility, adsorption and desorption of vanadium. While arsenic, antimony and boron showed the same behaviour like vanadium, the release of chromium appears to be a mix of these two mechanisms as showed in Fig.7.

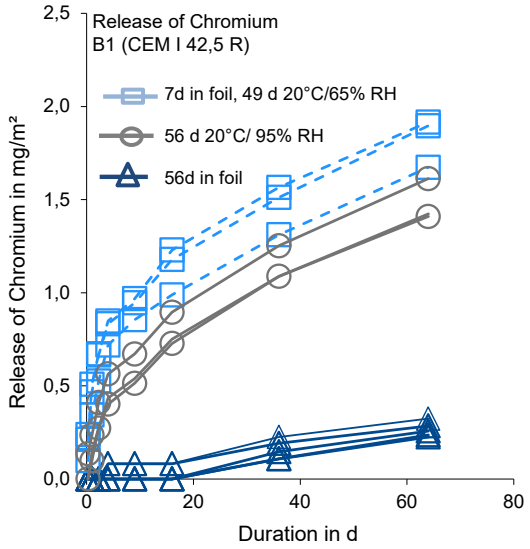


Fig.7: Release of chromium in mg/m² of concrete cubes with different pre-storage conditions

The difference between Fig.4 and Fig.7 is that the release of chromium does not correlate with the release of hydroxide in contrast to vanadium where the highest release was connected with the lowest release of hydroxide. The higher similarity of the leaching behaviour of vanadium and chromium instead of sulphate and chromium indicates a pH-dependent solubility or mobility of chromium as dominating effect and leaching based on decomposition of chromium containing hydration products as minor effect.

4. Conclusions

The results presented here show the strong dependence between the pre-storage of concrete cubes and the release of trace elements. The different release at different pre-storage conditions is especially caused by carbonation. The carbonation is accompanied with a denser and less permeable microstructure that might cause a lower release of some elements like Ba, Co, Ni, Pb and Tl. Another reason might be that these elements have a decreased solubility with a decreased pH value caused by carbonation. The opposite behaviour was observed for As, Sb, B, Cr, V, Mo that can form oxyanions. For As, Sb, B and V an increased mobility or solubility at lower pH values was determined. For molybdenum and chromium an alternative respectively an additional mechanism, the incorporation of trace elements in hydration products and their pH-dependent decomposition was discussed. These results are of importance for the tank-leaching test acc. to CEN/TS 16637-2 [2] in such a way that reproducible, comparable and therefore reliable results can only be achieved if the pre-storage conditions are identical. To satisfy this requirement a pre-storage under exclusion of air e. g. in foil is recommended, taking into account that an identic surface carbonation can hardly be achieved by different laboratories.

Acknowledgments
The IGF project 16989 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

References

[1] EU Regulation No 305/2011 of the European Parliament and of the Council of March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC. OJ L 88 of 4 April 2011.

[2] CEN/TS 16637-2, Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test, 2014.

[3] Deutsches Institut für Bautechnik – DIBt -, Berlin. Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik: Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser. Teil II: Bewertungskonzept für spezielle Bauprodukte – Betonausgangsstoffe und Beton, Ausgabe Mai 2008.

[4] DIN ISO 3696, Water for analytical laboratory use; specification and test methods, 1991.

[5] DIN 1045-2, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, 2008.

[6] DIN EN 12390-2, Testing hardened concrete - Part 2: Making and curing specimens for strength tests, 2002.

[7] LAWA: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser, Erhältlich bei Kulturbuch-Verlag GmbH, Postfach 47 04 49, 12313, Dezember 2004.

[8] Pöllmann, H., Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1984.

[9] Klemm, W., Bhatty, J.I., Fixation of Heavy Metals as Oxyanion-Substituted Ettringites, Portland Cement Association R&D, 2002, Serial No. 2431a.

[10] Hassett, D.J., Pflughoeft-Hassett, D.F., Kumarathasan, P., McCarthy, G.J., Ettringite as agent for the fixation of hazardous oxyanions, in: Proceedings of the Twelfth Annual Madison Waste Conference, University of Wisconsin-Madison, 1989.

[11] McCarthy, G.J., Hassett, D.J., Bender, J.A., Synthesis, crystal chemistry and stability of ettringite, a material with potential applications in hazardous waste immobilization, Advanced Cementitious Systems: Mechanisms and Properties, Materials Research Society Symposium Proceedings Series, vol. 245, 1992.

[12] Pöllmann, H.; Kuzel, H.-J.; Wenda, R.: Solid solution of ettringites: Part II: Incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$, Cement and Concrete Research 23 (1993), S.422-430.

[13] Chrysochoou, M., Dermatas, D., Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study, Journal of Hazardous Materials 136 (1), 2006, 20-33.

Authors:
Johannes Horsch johannes.horsch@vdz-online.de
Dr. rer. nat. Gerhard Spanka
Dr.-Ing. Jörg Rickert

VDZ gGmbH
Research Institute of the Cement Industry
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Dr.-Ing. Anya Vollpracht

Schinkelstr. 3
52062 Aachen

J. Juhart, G.A. David, C. Nickel, G. Fischer, F. Mittermayr

Ökologische Optimierung von Beton mit inerten Mikro- und Eco-Füllern

1. Einleitung

In Zeiten des Klimawandels sollte der bewährte und weltweit am häufigsten gebrauchte Konstruktionswerkstoff Beton noch umweltfreundlicher gemacht werden. Der weitaus größte Anteil am Treibhauspotenzial (global warming potential GWP) und Primärenergiebedarf (primary energy input PEI) des Baustoffs Beton ist auf den Ausgangsstoff Portlandzementklinker zurückzuführen [1], [2]. Für die Reduktion des GWP und PEI von Zement und Beton gibt es mehrere Ansätze, wie zum Beispiel die Entwicklung neuer Zemente bzw. Bindemittel, vgl. [3], [4]. Ein anderer Ansatz, der mit vorhandenen Zementen und Zusatzstoffen auskommt, ist die Steigerung der Bindemittel-Effizienz im Normalbeton durch die Optimierung der gesamten Betonzusammensetzung. Entsprechende Vorgangsweisen der Entwicklung von „ecological concrete“ bzw. umweltfreundlichen zementarmen Betonen wurden in [5], [6] und [7] beschrieben. Dieser Ansatz wird auch in einem Forschungsschwerpunkt „ressourceneffizienter Beton“ am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie der TU Graz verfolgt und Ergebnisse der Entwicklung werden im vorliegenden Beitrag vorgestellt.
Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Optimierung der Zusammensetzung des Mehlkorns von Beton (i.e. alle Stoffe <125 µm im Beton, hier auch als „Pulver“ bezeichnet) bzw. des Feinstkorn-Leimes aus Wasser und allen pulverförmigen Bestandteilen. Ziel der Arbeiten ist es, die Haupt-Umweltwirkungen des Betons GWP und PEI bei gleichbleibender Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit (i.e. „performance“) des Betons zu senken. Da ein solcher Ökobeton in seiner Zusammensetzung nicht den aktuellen Norm-Vorgaben entspricht, muss nachgewiesen werden, dass seine Eigenschaften wie Verarbeitbarkeit, Festigkeit und Dauerhaftigkeit etc. einem Normalbeton nach Norm gleichwertig sind.

<u>angewandtes Prinzip der ökologischen Optimierung</u>
Das Prinzip der ökologischen Optimierung des Feinstkorn-Leimes (i.e. Wasser/Mehlkorn-Gemisch bestehend aus Portlandzement und Füllern) wird in Abbildung 1 veranschaulicht. Es ist zu sehen, dass der Feinstkorn-Leim im Wesentlichen aus Portlandzementklinker und weiteren unterschiedlich feinen granularen Stoffen bestehen kann, die in Wasser mit bzw. ohne Fließmittel suspendiert sind. Zementleim kann hinsichtlich seiner Packungsdichte optimiert werden, indem feinste Stoffe, also sogenannte Mikrofüller, zugegeben werden, welche die Hohlräume zwischen den Klinkerpartikeln füllen, sodass sie nicht mit Wasser aufgefüllt werden müssen. Ein optimiertes Feinstkorngemisch weist trotz der Erhöhung seiner gesamten spezifischen Kornoberfläche aufgrund der physikalischen Zwickel-Füllerwirkung eine erhöhte Packungsdichte und einen verringerten Wasserbedarf bei gleich-bleibender Verarbeitbarkeit auf. Durch den Einsatz von hochwirksamen Fließmitteln (PCE) lässt sich der Wasserbedarf noch weiter senken und die Wasserfilmdicke der die Körner benetzenden Flüssigkeit wird geringer.
Mit optimierter Packungsdichte und reduziertem Wasserbedarf lässt das Korngemisch bei konstanter Verarbeitbarkeit prinzipiell zwei Entwicklungen zu: (1.) Reduzierung des Wasser/Bindemittel-Werts (W/B-Wert), sodass eine entsprechend höhere Festigkeit

erreicht wird, z.B.: für UHPC – ultra high performance concrete, vgl. [8] und (2.) teilweiser Ersatz des Portlandzementklinkers bei verringertem Wasserbedarf durch Stoffe, die ein geringeres GWP und PEI aufweisen, sodass der W/B-Wert gleich bleibt oder sogar etwas höher wird. In zweiten Fall wird eine dem Ausgangsgemisch gleichwertige Festigkeit erreicht, sodass Normalbeton ökologisch optimiert wird.

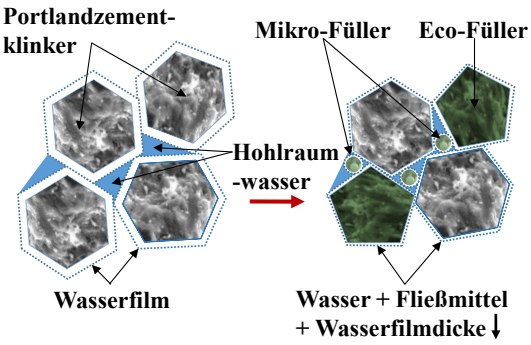


Abb.1: Schema zur Senkung des Wasseranspruchs eines Feinstkorngemisches durch Mikrofüller und Fließmittel sowie Ersatz von Portlandzement durch Eco-Füller, Darstellung in Abwandlung von [8].

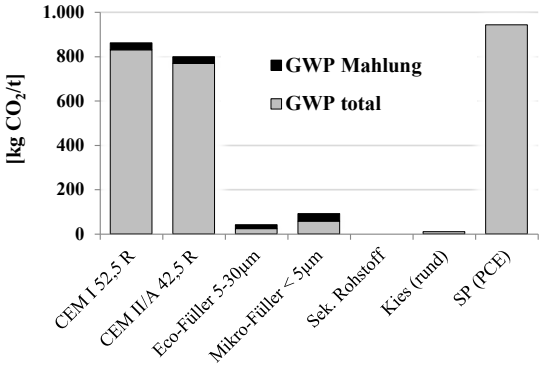


Abb.2: GWP von Ausgangsstoffen und Einfluss des Mahlprozesses auf das GWP pulverförmiger Stoffe

Im diesem Fall kann so die sogenannte „Bindemitteleffizienz“ gesteigert werden. Damineli et al. [9] führen dazu den Begriff „Bindemittel-Intensitäts-Indikator“ bi ein. Dieser gibt die Masse an Bindemittel an, die zur Erzielung pro Einheit der Druckfestigkeit erforderlich ist (also in unserem Zusammenhang kg/m³ Portlandzement pro 1 MPa Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen).

2. Charakterisierung und Auswahl von Mikro- und Eco-Füllern

Um geeignete Stoffe für ökologisch optimierten Beton auszuwählen, wurden sowohl die Umweltwirkungen der Stoffe als auch technologische Kriterien wie folgt beschrieben berücksichtigt.

2.1. Umweltwirkungen der Ausgangsstoffe

Mögliche Stoffe für ökologisch optimierten Beton wurden hinsichtlich ihrer Umweltwirkungen GWP und PEI mit der Methode der Ökobilanzierung gemäß [10] und der software für „life cycle assesment“ (LCA) SimaPro, Version 7.3 untersucht. Daten der ecoinvent Datenbank [11] wurden zu Grunde gelegt, aber um Anpassungen an österreichische Produktionsbedingungen (z.B.: österreichischer „Strom-Mix“) ergänzt sowie um Daten für mikrofeine Stoffe erweitert.
Es wurde untersucht, welchen Einfluss die Mahlung und Aufbereitung mikrofeiner Ergänzungsstoffe auf deren Umweltwirkung hat, siehe [12]. Mit zunehmender Feinheit und Härte der Stoffe geht ein exponentiell steigender Energiebedarf und damit eine steigende Umweltwirkung einher. Dies bedeutet auch, dass grobe Füllstoffe für Ökobeton eine geringere Umweltwirkung als feine und feinste Materialien aufweisen. Damit müssen letztere sorgfältig ausgewählt werden. Bei potenziellen Füllern wird –

um den Einfluss ihrer Feinheit auf die Umweltwirkungen bei der Stoffauswahl zukünftig zu berücksichtigen – empfohlen, zwischen Mikro-Füllern mit einem d_{50} (Partikeldurchmesser für die Akkumulation von 50% des Volumens) < 5 µm und Eco-Füllern mit 5 µm ≤ d_{50} < 30 µm sowie Eco-Füllern > 30 µm zu unterscheiden. Die für die Mahlprozesse nötigen Energien bei der Aufbereitung sind allerdings sowohl für feinstes Gesteinsmehl, als auch für Zementklinker in ähnlichem Maß erforderlich und es ändert sich wenig an den großen Unterschieden der Umweltwirkungen der Stoffe für Beton im Vergleich untereinander, siehe Abbildung 2 und Tabelle 1. Die Umweltwirkungen der Portlandzemente CEM I aber auch der Portlandkompositzemente CEM II/A sind wesentlich größer als jene der potentiellen Ergänzungsstoffe sowie von Gesteinskörnungen im Beton.
Es sei erwähnt, dass neben aufbereiteten Gesteinsmehlen auch Sekundärrohstoffe (hydraulische bzw. nicht-hydraulische Stoffe wie Flugaschen bzw. Filterstäube) als Zementergänzungsstoffe verwendet werden können. Diese Stoffe haben keine negativen Umweltwirkungen, wenn sie als Abfall einer Primärproduktion bewertet werden. Da in der präsentierten Studie nur inerte Stoffe als Füller eingesetzt werden, wird auf die Allokationsproblematik hydraulisch wirksamer Sekundärrohstoffe (z.B. Flugaschen und Hüttensande) im gegenständlichen Beitrag nicht eingegangen.
Hinsichtlich der Umweltwirkungen der Fließmittel ist der Energiebedarf für die Produktion sehr hoch und führt zu einem hohen GWP und PEI bezogen auf die Masseneinheit, siehe [7] und [13]. In dieser Studie werden Fließmittel auf Basis von PCE (Polycarboxylatether) eingesetzt, deren Umweltwirkungen aus [7] entnommen wurden, siehe Tabelle 1.

2.2. Technologische Kriterien

Wie oben beschrieben soll die Packungsdichte aller granularen Bestandteile des Betons gesteigert werden und der Wasserbedarf, speziell des Feinstkornleims, bei gleichbleibendem Fließvermögen gesenkt werden. Dafür sind folgende technologische Kriterien für die granularen Ausgangsstoffe, speziell von Füllern, entscheidend: ihre Partikelgröße bzw. Feinheit und Partikelgrößenverteilung, ihre experimentell ermittelte Packungsdichte sowie ihr Wasserbedarf zum Erreichen eines bestimmten Fleißvermögens und ihre Sensitivität bei Wasser- und auch bei Fließmittelzugabe. In Tabelle 1 werden Werte Kennwerte der Stoffe angegeben. Diese Werte wurden mit einer neuen Kombination von Methoden bestimmt, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

<u>experimentelle Methode (MEM-ST)</u>
Die vorgestellte Methode ist eine neue Kombination des Mischenergieverfahrens (mixing energy method MEM gemäß [14]) und des Verfahrens nach Okamura (spread flow test, ST [15]), die nach Kenntnis der Autoren bisher in dieser Form nicht angewandt wurde. Sie kann zur Charakterisierung eines einzelnen Stoffs und einer Mischung aus pulverförmigen Stoffen (<125 µm Korndurchmesser, i.e. Mehlkorn) verwendet werden. Im ersten Schritt wird eine bestimmte Menge des trockenen pulverförmigen Stoffes in einen Mischer, der in der Lage ist, Änderungen des Mischenergieeintrages zu erfassen, gegeben. Zusätzlich wird die Menge an zugegebenem Wasser kontinuierlich mit Hilfe eines Durchflussmessers gemessen. Im nächsten Schritt wird der Sättigungspunkt beim Mischen mit konstanter Geschwindigkeit und kontinuierlicher Zugabe des Wassers, an jener Stelle, an der das Maximum des Mischenergieeintrages auftritt, bestimmt. An dieser Stelle, unmittelbar vor der Sättigung, verursachen die Kapillarkräfte zwischen den Partikeln den

maximalen Scherwiderstand und damit die maximale Leistungsaufnahme des Mischers (siehe Abbildung 3). Der so ermittelte Wasserbedarf am Sättigungspunkt ($V_{w,s}/V_p$) entspricht dem minimalen Hohlraumanteil, den dieser Stoff oder ein Stoffgemisch experimentell aufweist, siehe Formel 1. Aus dem Hohlraumanteil kann direkt auf die Packungsdichte geschlossen werden, die den Feststoffgehalt des Wasser/Pulver-Gemisches am Sättigungspunkt darstellt.

$$\frac{V_{w,s}}{V_p} = \frac{\frac{m_{w,s}}{\rho_w}}{\sum_{j=1}^{n} \frac{m_{p,s_j}}{\rho_{p,s_j}}} \tag{1}$$

$V_{w,s}$ Volumen des Wassers am Sättigungspunkt
$m_{w,s}$ Masse des Wassers am Sättigungspunkt, ρ_w Dichte des Wassers
m_{p,s_j} Masse des pulverförmigen Stoffes bzw. der pulverförmigen Stoffe j in einem Gemisch und zugehörige Dichten ρ_{p,s_j}

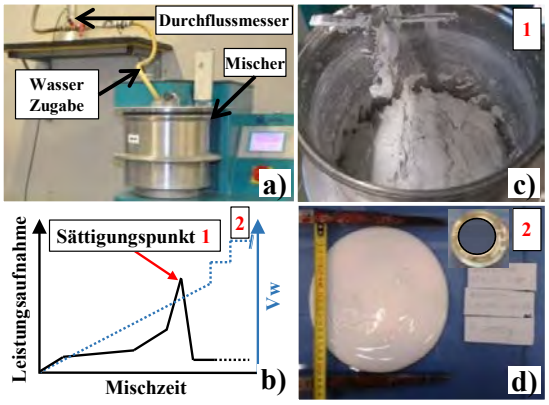


Abb.3: a) Versuchsaufbau b) Versuchsablauf und ein Stoff in (c) gesättigtem und (d) fließfähigem Zustand

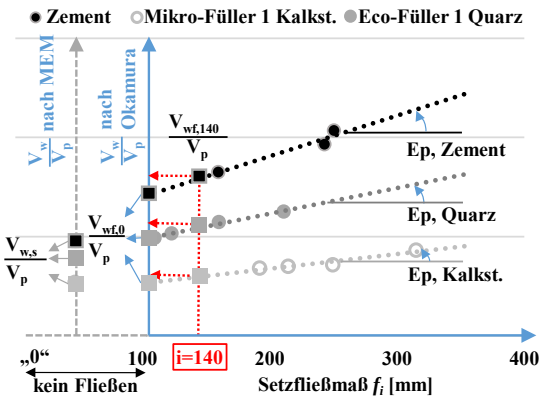


Abb.4: 3 Beispiele für ermittelte Stoffeigenschaften nach der Methode „MEM-ST“

In der folgenden Phase wird zusätzliches Wasser stufenweise zugegeben. Bei jedem Schritt i wird das Setzfließmaß f_i auf trockener Glasplatte mit dem Hägermann-Konus (i.e. Ausbreitmaß gemäß ÖN EN 196-1 [16] aber ohne Verdichtungsstöße) bestimmt. Der Wassergehalt im Gemisch kann zugehörig zu jedem Setzfließmaß f_i als $V_{w,fi}/V_p$ angegeben werden. Analog zu Formel (1) kann der Wasserbedarf zum Erreichen eines bestimmten Fließmaßes also aus der Masse des Wassers $m_{w,fi}$ und den eingewogenen Mengen der Einzelstoffe m_{p,fi_j} beim jeweiligen Setzfließmaß f_i berechnet werden.
Abbildung 4 zeigt unterschiedliche Wasser/Pulver Verhältnisse ($V_{w,fi}/V_p$) als Funktion ihrer mittleren Setzfließmaße für drei verschiedene im Rahmen der präsentierten Arbeiten eingesetzten pulverförmigen Stoffe. Geeignete Stoffe mit hoher Packungsdichte und mit einem niedrigen Wasserbedarf für eine bestimmte Fließfähigkeit (z.B.: Setzfließmaß f_i=140 mm) können mit Hilfe dieser Methode ausgewählt werden. Zusätzlich soll in der Abbildung veranschaulicht werden, dass der Wasserbedarf am Sättigungspunkt $V_{w,s}/V_p$ nach MEM deutlich geringer ist als der Wasserbedarf für das Erreichen eines fiktiven Setzfließmaßes f_i =100 mm $V_{wfi,0}/V_p$ (i.e. kein Fließen) nach Okamura, der aus dem Diagramm extrapoliert werden kann.

Mit der vorgestellten Methode werden also $V_{w,s}/V_p$ als Kennwert des Hohlraumanteils bzw. der Packungsdichte eines pulverförmigen Stoffs, $V_{w,fl}/V_p$ als Kennwert für das Fließvermögen des Wasser/Pulver-Gemisches und Ep als Wert der Sensitivität gegenüber Wasserzugabe ermittelt.

2.3 Ausgewählte Materialien

Aus einer Vielzahl potenzieller Stoffe, die wie oben beschrieben im Rahmen der Forschungsarbeiten charakterisiert wurden, werden die in Tabelle 1 angeführten Materialien für die präsentierte Studie ausgewählt, um das Prinzip der Feinstkornleim-Optimierung zu zeigen und beispielhafte Ökobetone herzustellen. Es wird mit Portlandzement CEM I, der gemäß EN 197-1 einen hohen Klinkeranteil von mindestens 95% aufweist, und inerten Gesteinsmehlen als Füller, die einen deutlich geringeren Wasserbedarf als der Zement sowie eine geeignete Feinheit bzw. Korngröße aufweisen, gearbeitet.

Tab.1:
Übersicht der untersuchten Ausgangsstoffe und deren Material-Eigenschaften

Stoffkategorien	Dichte	d_{50} *	Blaine-Wert **	$V_{W,S}/V_P$	$V_{W,fl40}/V_P$	E_P	GWP	PEI
	[g/dm^3]	[µm]	[g/cm^2]	[-]	[-]	[-]	[kgCO_2/t]	[MJ/t]
Zement (CEM I 52,5 R)	3,14	7,5	5110	0,92	1,57	0,0037	831	4030
Eco-Füller 1 (Quarz)	2,65	13,5	4640	0,85	1,07	0,0009	41	1338
Eco-Füller 2 (Kalkstein)	2,70	9,0	5630	0,59	0,88	0,0028	25	717
Eco-Füller 3 (Kalkstein)	2,70	160	(n.m.)	0,81	-	-	13	385
Mikro-Füller 1 (Kalkstein)	2,73	2,2	> 9000	0,61	0,64	0,0006	35	1005
Mikro-Füller 2 (Dolomit)	2,90	3,3	8300	0,85	1,11	0,003	35	1005
Sand 0,1/1 (Quarz)	2,65	460	(n.m.)	0,64	(n.m.)	(n.m.)	10	552
Kies (rund) 1/4 (Quarz)	2,73	2700	nicht messbar (n.m.)				2	58
Fließmittel (PCE)	1,06	nicht maßgeblich					944	29150

*mittlerer Partikeldurchmesser bestimmt mittels Laserdiffraktometrie, trocken dispergiert

**spezifische Oberfläche bestimmt nach EN 196-6

3. Optimierung des Feinstkornleims

Die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Methode (MEM-ST) wird an Feinstkornleimen (i.e. Wasser/Mehlkorn-Gemische bestehend aus Portlandzement und Füllern) schrittweise angewandt, um das Optimum der Mengenanteile von Portlandzement, Mikro- und Eco-Füllern zu finden. Das optimale Gemisch soll bei minimalem Wasserbedarf (für ein bestimmtes Fließvermögen), maximaler Packungsdichte und einem möglichst hohen

Anteil an Eco-Füllern eine ausreichende Festigkeit bzw. „performance“ aufweisen. Eco-Füller sind wie oben beschrieben Zusatzstoffe in einer Feinheit ähnlich jener des Zementes oder etwas gröber, die geringere Umweltwirkungen aufweisen, regional gut verfügbar und ökonomisch sind. Außerdem sollten sie einen geringeren Wasseranspruch als Portlandzement haben. Mikrofüller, die feiner als Zement sind, werden vornehmlich zur Erhöhung der Packungsdichte eingesetzt.
Im Folgenden wird die schrittweise Entwicklung an einem beispielhaften Gemisch gezeigt, das Zement CEM I 52,5 R, Eco-Füller 1 (Quarzmehl) und Mikro-Füller 1 (Kalksteinmehl) laut Tabelle 1 enthält. Der Zementleim eines Referenzbetons mit einem W/Z-Wert von 0,43 und einem Fließmaß von i=140 mm ist der Ausgangspunkt. Der Zement wird als Grundkorn angesehen, zu dem Eco-Füller und Mikro-Füller in schrittweise steigenden Volumenanteilen (x) zugegeben werden. Im ersten Schritt werden 2-Pulver-Gemische aus Zement und Eco-Füller 1, im zweiten Schritt 3-Pulver-Gemische aus Zement und Eco-Füller 1 in einem fixierten Mengenverhältnis (4:1) in Kombination mit Mikro-Füller 1 untersucht. An jedem Gemisch wird jeweils der Wasserbedarf am Sättigungspunkt $V_{w.s}/V_p$ (entspricht dem Hohlraumanteil) und der Wasserbedarf $V_{wf,140}/V_p$ für das definierte Fließmaß fi=140 mm geprüft. Zusätzlich werden von den Wasser-Pulvergemischen ($V_{wf,140}/V_p$) Prismen (40/40/160 mm) hergestellt, deren Festigkeit $f_{cm,28d}$ gemäß EN 196-1 nach 28 Tagen geprüft wird
Die Ergebnisse der ökologischen Optimierung sind in Abbildung 5 zu sehen. Es sind die Kurvenverläufe von $V_{w.s}/V_p(x)$ – der Hohlraumanteil abhängig vom Füllergehalt x - und $V_{wf,140}/V_p(x)$ – der Wasserbedarf für ein Fließmaß fi=140 mm sowie der Verlauf der Druckfestigkeit $fcm,28d(x)$ eingetragen. Außerdem wird der W/Z-Wert der Gemische in den Diagrammen für jeden Schritt der Zementsubstitution als volumetrischer Wert $\omega(x)$ gemäß Formel 2 dargestellt:

$$\omega(x) = \frac{V_{w,fi}}{V_c}(x) = \frac{m_c(x)\cdot\rho_c}{m_w(x)\cdot\rho_w} = \frac{V_{w,fi}(x)}{V_p}\cdot\frac{V_p}{V_c}(x) \qquad (2)$$

$V_{w,fi}$ Volumen des Wasser im Gemisch bei einem definierten Setzfließmaß fi
V_c Volumen des Zements im Gemisch und m_c Masse des Zements
m_w Masse des Wassers und ρ_w Dichte des Wassers
m_c Masse des Zements und ρ_c Dichte des Zements

$\omega(0)$ entspricht dem volumetrischen W/Z-Wert des Referenzzementleims (hier ω=1,35). Es wird deutlich, dass $\omega(x)$ von einer hyperbolischen Funktion $V_p/V_c(x)$ abhängt, die einen raschen Anstieg des W/Z-Werts mit abnehmendem Portlandzementanteil im Feinstkornleim verursacht.
In Abbildung 5a ist zu erkennen, dass der Wasseranspruch am Sättigungspunkt (= Hohlraumanteil, $V_{w.s}/V_p(x)$) für Gemische aus Zement und Eco-Füller 1 annähernd konstant bleibt, unabhängig vom Anteil des Eco-Füllers. Hingegen sinkt der Wasseranspruch zum Erreichen einer definierten Fließfähigkeit $V_{wf,140}/V_p(x)$ mit zunehmendem Anteil des Eco-Füllers im Gemisch annähernd linear ab. Der Eco-Füller benötigt also wesentlich weniger Überschusswasser – das ist die Differenz zwischen Wasseranspruch am Sättigungspunkt und Wasserbedarf zum Erreichen eines definierten Fließmaßes – als der Portlandzement. Es ist außerdem zu sehen, dass die Druckfestigkeiten mit zunehmendem Eco-Füller Anteil zunächst leicht, dann stark absinken.
Abbildung 5b zeigt den Einfluss eines steigenden Anteils an Mikrofüller in einem Gemisch aus Portlandzement und Eco-Füller 1 (im konstanten Verhältnis 4:1). Mikro-Füller 1 hat trotz seiner hohen Feinheit einen deutlich niedrigeren Wasseranspruch als

Portlandzement sowohl am Sättigungspunkt $V_{w,s}/V_p(100\%)$ als auch für das Erreichen eines bestimmten Fließmaßes $V_{wf,140}/V_p(100\%)$. Die Kurven $V_{w,s}/V_p(x)$ und $V_{wf,140}/V_p(x)$ fallen dementsprechend mit steigendem Anteil von Mikro-Füller im Gemisch stark ab. Ein zunehmender Anteil von Mikro-Füller 1 verbessert einerseits das Fließvermögen des Gemisches und andererseits sorgt Mikro-Füller 1 für eine gesteigerte Packungsdichte durch den oben beschriebenen physikalischen Zwickel-Füllereffekt. Der Hohlraumanteil $V_{w,s}/V_p(x)$ sinkt überproportional und hat ein lokales Minimum bei rund 40% Volumenanteil des Mikro-Füllers. Trotz der zunehmenden Substitution von Portlandzement sinkt der W/Z-Wert $\omega(x)$ sogar bis zu 40% Volumenanteil Mikro-Füller 1 bei konstanter Verarbeitbarkeit und die erreichte Druckfestigkeit des erhärteten Leimes $f_{cm,28d}$ steigt bis dorthin, siehe Abbildung 5b.

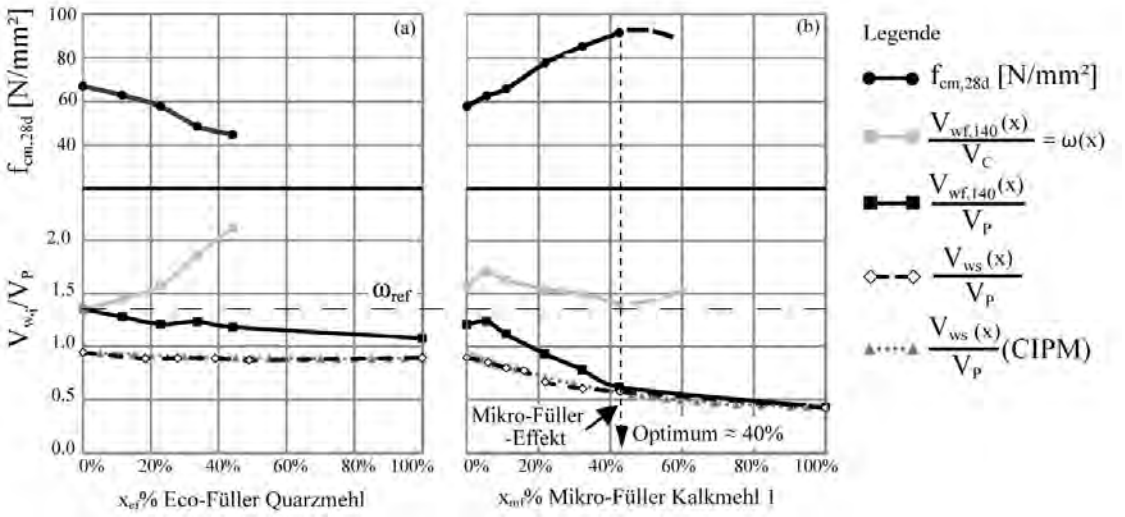


Abb.5: Prinzip der Feinstkornleim-Optimierung am Beispiel der Untersuchung von a) Zement+Eco-Füller 1, b) Zement+Eco-Füller 1 (Verhältnis konst. 4:1) + Mikro-Füller 1 (variabel), Erläuterungen zu den Symbolen im Text

In weiteren Optimierungsschritten wird der Anteil an relativ kostengünstigem Eco-Füller solange erhöht, bis die Festigkeit des ökologisch optimierten Wasser-/Mehlkorn-Gemisches etwa gleich hoch wie die Festigkeit des Referenz-Zementsteins ist. Ziel ist ein technologisches (i.e. ausreichende Verarbeitbarkeit und Festigkeit bei erhöhter Gefügedichte) und wirtschaftliches optimales Mischungsverhältnis von Portlandzement/Eco- und Mikro-Füllern einzustellen.

4. Ökomörtel bzw. Ökobetone

4.1. Mischungszusammensetzung

Mit ausgewählten Füllern und optimierten Feinstkornzusammensetzungen werden im nächsten Schritt der Betonentwicklung Ökomörtel bzw. Ökobetone hergestellt. In diesem Beitrag werden entwickelte Ökomörtel mit einem Größtkorn von 4 mm gezeigt, die nach dem Konzept äquivalenter Mörtel [17] so entworfen wurden, dass sie einem Beton mit Größtkorn 22 mm hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Festigkeit entsprechen. Das wird erreicht, indem die Mörtel sowohl den gleichen W/B-Wert und die gleiche Leimzusammensetzung aufweisen als auch (bis 4 mm) gleiche Gesteinskörnungen

enthalten wie die Betone. Die gesamte spezifische Oberfläche der Gesteinskörnungen im Mörtel ist gleich groß wie jene des äquivalenten Betons.
Der Referenzbeton nach Norm bzw. sein äquivalenter Mörtel, dem die entwickelten Ökobetone gleichwertig sein sollen, entspricht einem typischen Beton für Fertigteile mit einem W/B-Wert von 0,52, der mäßigem Wasserdruck, mäßiger Wassersättigung, Frostangriff ohne Taumittel sowie einer chemisch schwach angreifenden Umgebung ausgesetzt werden kann (i.e. Festigkeitsklasse C 30/37 mit hoher Frühfestigkeit, sehr weicher Konsistenz und Expositionsklasse B2 (XC3/XD2/XF1/XA1L) gemäß ÖNORM B 4710-1 [18]). Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung und Eigenschaften der Mörtel bzw. Betone.

Tab.2:
Untersuchte Ökobetone: Zusammensetzung und Eigenschaften

		Refe-renz	Öko I-A	Öko I-B	Öko I-C	Öko II-A	Öko II-B	Öko II-C	Öko II-D
CEM/Eco-Füller/Mikro-Füller	M %	100/0/0	75/15/10	55/35/10	50/40/10	75/20/5	70/25/5	65/30/5	47,5/47,5/5
CEM I 52,5 R	kg/m³	424	374	330	299	369	379	341	283
Eco-Füller 1		-	74	210	239	-	-	-	-
Mikro-Füller 1		-	49	60	60	-	-	-	-
Eco-Füller 2		-	-	-	-	96	136	158	283
Eco-Füller 3		-	-	-	-	-	-	-	308
Mikro-Füller 2		-	-	-	-	26	27	26	30
GeK < 0,1mm		80	-	-	-	-	-	-	-
Sand 0,1-1mm		832	832	832	832	832	832	832	554
Kies RK 1-4mm		837	838	838	838	838	838	838	810
Gesamtwasser		221	213	172	176	218	200	202	173
Fließmittel-PCE		1,9	1,9	5,6	8,5	1,9	5,5	3,1	5,8
W/Z	-	0,52	0,57	0,53	0,59	0,59	0,53	0,59	0,60
ω	-	1,63	1,79	1,66	1,84	1,85	1,66	1,86	1,92
V_W/V_P	-	1,41	1,22	0,81	0,81	1,29	1,06	1,09	0,84
Ausbreitmaß	mm	234	224	225	254	201	201	217	235
fcm,28 d	MPa	72,7	76,3	93,6	96,2	70,1	88,9	79,7	70,9
offene Porosität	%	15,2	15,4	14,5	11,9	16,0	16,3	16,0	15,8
GWP	kg CO_2 /m³	367	327	300	278	322	334	301	260
PEI	MJ/m³	2379	2219	2342	2341	2145	2320	2112	2014
bi	$kg_{(CEM)}$/m³*MPa	5,8	4,9	3,5	3,1	5,3	4,3	4,3	4,0

Die Entwicklung der Betonzusammensetzungen erfolgte auf Basis zweier Grundkombinationen mit unterschiedlichen Arten von Eco- und Mikro-Füllern (Öko I und Öko II laut Tabelle 2). In jeder Grundkombination wurde zum einen der Anteil an Eco-Füllern schrittweise gesteigert (A-C) und zum anderen der Wassergehalt gemeinsam mit dem Fließmittelgehalt variiert. Das Leimvolumen und damit das Volumen der Gesteinskörnungen ist beim Referenzbeton und den ersten sechs Ökobeton-Varianten gleich groß, auch die Sieblinien der Gesteinskörnungen sind ident. Beim Beton Öko-II-D hingegen wurde zusätzlich zum Feinstkorn-Bereich (Partikel < 125 µm) die Sieblinie aller granularen Bestandteile optimiert. Es wurde dafür ein weiterer inerter Füller (Eco-Füller 3/ relativ grobes Kalksteinmehl) eingesetzt, um mit der gesamten Korngrößenverteilung der idealen Verteilung nach Dinger-Funk (mit n=0,37 und d_{min}= 50 µm, d_{max}= 4 mm, vgl. [19]) möglichst nahe zu kommen. Zudem erhöhte sich dadurch das Leimvolumen in der Rezeptur.
Alle Öko-Mischungen wurden unter der Voraussetzung der Beibehaltung der Konsistenz (Verarbeitbarkeit) des Referenzbetons konzipiert. Ökobeton I-A und Ökobeton II-A wurden so entworfen, dass die gewünschte Konsistenz mit der gleichen Menge an Fließmittel wie beim Referenzbeton erreicht werden konnte. Im Gegensatz dazu wurden bei den weiteren Betonen größere Mengen an Fließmittel eingesetzt, um die Konsistenz des Referenzbetons zu erreichen und den Wasserbedarf auf einen Wert nahe dem Sättigungswasseranspruch (i.e.1,05* $V_{w,s}/V_p$) zu senken (Beton I-B und I-C sowie Beton II-B und II-C und II-D). Dadurch konnten bei Ökobeton I-C und II-C ein größerer Teil des Zements (40% und 30%) als bei Ökobeton I-B sowie Ökobeton II-B durch Eco-Füller ersetzt werden. Jede der optimierten Feinstkorn-Mischungen weist eine höhere Packungsdichte und damit ein niedrigeres Wasser/Mehlkorn-Verhältnis V_w/V_p als der Referenzbeton auf, siehe Tabelle 2.

4.2. Performance der Ökobetone

Die Leistungsmerkmale bzw. „performance“ der Mörtel bzw. Betone ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Die Konsistenz wurde durch das Ausbreitmaß gemäß Mörtelprüfung nach EN 1015-3 [20] bestimmt und konnte mit 2 Ausnahmen wie geplant nahezu konstant gehalten werden. Die Druckfestigkeit wurde nach ÖN EN 196-1 [16] an den Hälften von Prismen 40/40/160 mm geprüft, die Lagerung der Proben erfolgte allerdings gemäß den österreichischen Vorgaben für Beton (7 Tage unter Wasser, bei Raumbedingungen bis 28d). Als Indikatoren für die Dauerhaftigkeit wurden die offene Porosität (Kapillarporenanteil) und der pH-Wert aller Mörtel im Alter von 28 Tagen gemessen. Die offene Porosität spiegelt die Gefügedichte des erhärteten Mörtels wider, ein hoher pH-Wert von > 10 ist eine Voraussetzung für die Passivierung von Stahl in Beton, um Korrosion zu verhindern. Die Porosität wurde nach EN 1936 [21] bestimmt. Der pH-Wert wurde in einer Suspension von zerkleinerten Mörtelproben (<2 mm) in destilliertem Wasser gemessen. Vor der Messung wurde die Suspension kontinuierlich für 24 Stunden gemischt. Öko- und Referenzbeton erreichten sehr ähnliche Ergebnisse (pH = 12,6 ± 0,1).

5.2 Umweltwirkungen und Vergleich der performance der Betone

Die Umweltwirkungen GWP und PEI für die Referenz- und Ökobetone wurden auf Basis der ökologischen Indikatoren der Ausgangsstoffe, wie in Tabelle 1 angegeben, berechnet. Die Ergebnisse können in Tabelle 2 gefunden werden. Als weiterer performance-Indikator ist in Tabelle 2 die Bindemittelintensität bi wie in der Einleitung definiert angegeben.

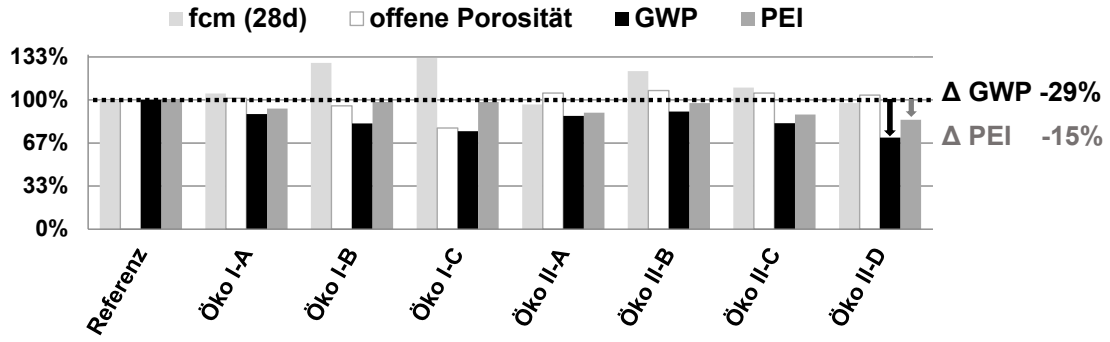


Abb.6: Leistungs-Kenngrößen der Ökobetone im Vergleich zum Referenzbeton nach Norm

In Abbildung 6 sind die Leistungsindikatoren Festigkeit, offene Porosität sowie GWP und PEI für alle Mischungen, jeweils normiert auf den Wert des Referenzbetons angegeben. Das Ziel der Verringerung der Umweltwirkungen (vermindertes GWP und PEI) bei gleichbleibender Festigkeit und etwa gleicher offener Porosität auf dem Niveau des Referenz-Betons wurde erreicht (Ökobeton I-A und II-A, II-D) oder sogar überschritten (andere Ökobetone). Es ist bemerkenswert, dass Im Falle von Beton I-A und II-A eine technologische und ökologische Optimierung des Referenzbetons durch die Einführung von inerten Eco-Füllern und Mikro-Füllern allein erreicht werden konnte. Durch die optimalen Fülleranteile konnte der Wasserbedarf des Gemisches gesenkt werden. Es war möglich, eine dem Referenzbeton etwa gleichwertige Verarbeitbarkeit mit einer konstanten Menge an Fließmittel zu erreichen, obwohl der Wasser/Mehlkorn-Wert V_w/V_p der Ökobetone gegenüber dem Referenzbeton verringert wurde. Die Festigkeit konnte trotz geringerem Portlandzementgehalt und gestiegenem W/Z-Wert etwa konstant gehalten werden. Bei den anderen Ökobetonen wurde der Wasserbedarf zusätzlich durch hochwirksame Fließmittel gesenkt und damit der Wasser/Mehlkorn-Wert bei etwa gleicher Verarbeitbarkeit zusätzlich verringert. Der GWP-Wert konnte um bis zu 29% und der PEI-Wert konnte um 15% (Ökobeton II-D) gegenüber dem Referenzbeton reduziert werden. Es fällt auf, dass wegen der hohen Fließmitteldosierungen PEI nicht im gleichen Maße wie GWP reduziert werden konnte. Die offene Porosität des Referenzbetons (15,2%) ist in allen Fällen etwa gleichwertig jener der Ökobetone (Referenz -3,3%/+1,8%) und der pH-Wert ist für alle Betone nahezu konstant, was eine ausreichende Dauerhaftigkeit erwarten lässt.

4. Zusammenfassung

Im vorliegenden Beitrag wird gezeigt, wie Beton durch gezielt ausgewählte inerte Mikro-Füller und sogenannte „Eco-Füller“ ökologisch verbessert werden kann, während seine Leistungsfähigkeit einem Referenzbeton nach Norm äquivalent bleibt. Die eingesetzten sehr feinen Mikro-Füller und zementfeinen Eco-Füller sind lokal verfügbare, inerte Gesteinsmehle aus Kalkstein, Dolomit und Quarz mit unterschiedlichen Feinheiten und Korngrößenverteilungen.
Zunächst wird eine neue Kombination experimenteller Methoden („MEM-ST“) vorgestellt, mit der pulverförmige Stoffe charakterisiert, ausgewählt und optimale Mengenanteile von Portlandzement und inerten Füllern in Feinstkornleimen für ökologischen Beton gefunden werden. Die Methodik beruht auf der Optimierung der

Packungsdichte und Minimierung des Wasseranspruchs speziell des Wasser-/Mehlkorn-Gemisches im Beton.
Mit den optimierten Feinstkornleimen werden ökologische Betone hergestellt, in welchen Portlandzement teilweise durch umweltfreundlichere Füller substituiert wird. Die Mischungen zeichnen sich durch einen sehr niedrigen Wasseranspruch bei sehr gutem Fließvermögen auch ohne die Zugabe von großen Mengen von Fließmitteln aus. Es wurde möglich, nicht nur das Treibhauspotenzial des Betons (GWP) um rund 30% zu senken, sondern auch den Primärenergiebedarf (PEI) um rund 15% zu verringern.
Die ökologisch optimierten Betone weisen eine gleichwertige Leistungsfähigkeit mit Normalbeton für Betonfertigteile sehr weicher Konsistenz der Festigkeitsklasse C 30/37 und Expositionsklassen XC3/XD2/XF1/XA1L gemäß ÖNORM B 4710-1 hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit, Festigkeit und auch Wassereindringtiefe (als einen Dauerhaftigkeitsindikator) auf.
Eingehende Untersuchungen hinsichtlich der Beständigkeit und Dauerhaftigkeit der Ökobetone nach dem Konzept der äquivalenten Betonleistungsfähigkeit werden durch Prüfungen der Frost- und Tauwechselbeständigkeit (CDF-Test), Chlorideindringtiefe, Karbonatisierungstiefe mit beschleunigtem Prüfverfahren und Prüfung des chemischen Angriffs (CO_2-Auslaugung) in weiteren, laufenden Projektarbeiten erbracht, vgl. dazu den Posterbeitrag zur ibausil 2015 von C. Nickel et al.

4. Danksagung

Die Arbeiten wurden vom Verband österreichischer Beton- und Fertigteilwerke (VÖB) bzw. der FFG (österr. Forschungsförderungsgesellschaft) im Rahmen des Projektes „ressourceneffizienter Beton für Fertigteile“ gefördert. Außerdem sei den Mitarbeitern unseres Institutes – insbesondere Prof. J. Tritthart für die hilfreichen Diskussionsbeiträge – und den weiteren am Forschungsprojekt beteiligten Institute (Institut für angewandte Geowissenschaften; Labor des RCPE – resarch center pharmaceutical engineering – in Zusammenarbeit mit dem Institut für Prozess- und Partikeltechnik) für ihre Beiträge gedankt.

Literatur/ References

[1] Graubner, C. A., Garrecht, H., Proske T.: Ökobetone zur Herstellung von Stahlbeton-bauteilen, BWI - Beton Werk International, N° 5 & 6, 2011

[2] Fischer, G., Juhart, J.: *Umweltwirkungen von Zusatzstoffen und Zusatzmitteln für ökologisch optimierten Beton*, Tagungsband des 2. Grazer Betonkolloquiums, TU Graz 2014

[3] Müller, H. S., Haist, M., Vogel, M.: *Assessment of the sustainability potential of concrete and concrete structures considering their environmental impact, performance and lifetime*, Construction and Building Materials (67), 2014, S. 321-337

[4] Tritthart, J., Neunteufel, L., Juhart, J.: *Low Carbon Cements And Concrete: An Overview And Practical Approach*, Proc. of UKIERI Concrete Congress “Innovations in Concrete Construction”, Jalandhar Punjab India, 5-8. März 2013

[5] Fennis-Huijben, S.: *Design of ecological con-crete by particle packing optimization*, Dissertation, TU Delft, 2010

[6] Proske T., Hainer, S., Moien, R., Graubner, C.-A.: *Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents – Mix design principles and laboratory tests.* Cement and Concrete Research 51, 2013, S. 38–46

[7] Haist, M., Moffatt, J., Breiner, R., Müller, H.S.: *Entwicklungsprinzipien und technische Grenzen der Herstellung zementarmer Betone, Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 3, N° 109, 2014, S. 202 – 215

[8] Teichmann, T.: *Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein*, Dissertation, Uni Kassel, 2008

[9] Damineli, B. L.; Kemeid, F. M.; Aguiar, P. S.; John, V. M.: *Measuring the eco-efficiency of cement use*. In: Cement and Concrete Composites 32, 2010, S. 555-562

[10] ÖNORM EN ISO 14044: *Umweltmanagement – Ökobilanz – Anforderungen und Anleitungen*, 2006

[11] ecoinvent Centre: life cycle inventory (LCI) data, database ecoinvent data V 2.2. http://www.ecoinvent.org/database/

[12] Fischer, G., Juhart, J.: *Umweltwirkungen von Zusatzstoffen und Zusatzmitteln für ökologisch optimierten Beton*, Tagungsband des 2. Grazer Betonkolloquiums, 2014

[13] Deutsche Bauchemie e.V. (DBC): *Umwelt-Produktdeklaration - Betonzusatzmittel - Wirkungsgruppe Betonverflüssiger und Fließmittel* (IBU - Institute Construction and Environment, 2014) online http://www.bau-umwelt.de (Zugriff 15.06.14)

[14] Marquardt, I.: *Ein Mischungskonzept für selbstverdichtenden Beton auf der Basis der Volumenkenngrößen und Wasseransprüche der Ausgangsstoffe*, Dissertation, Rostocker Berichte aus dem Fachbereich Bauingenieur-wesen, N° 7, Rostock, 2002

[15] Okamura, H., Ozawa, K.: *mix design for self-compacting concrete*, concrete library of JSCE N° 25, Tokyo, 1995

[16] ÖNORM EN 196-1: 2005: *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*

[17] Schwartzentruber, A. & Catherine, C.: *Method of the concrete equivalent mortar – A new tool to design concrete containing admixture*, Mat. & Struct., vol. 33, pp. 475 – 482, 2000

[18] ÖNORM B 4710-1: 2007: *Beton - Teil 1: Festlegung, Herstellung, Verwendung und Konformitätsnachweis (Regeln zur Umsetzung der ÖNORM EN 206-1 für Normal- und Schwerbeton)*

[19] Dinger, D. R.: Ceramic Processing E-zine by Dinger Ceramic Consulting Services, vol. 1, N° 9, Online: http://www.dingerceramics.com/CeramicProcessingE-zine vom 04.08.2014, 2003.

[20] ÖNORM EN 1015-3:2007: *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch)*

[21] ÖNORM EN 1936: 2007: *Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Reindichte, der Rohdichte, der offenen Porosität und der Gesamtporosität*

Ansprechpartner:

Dr.techn. Joachim Juhart joachim.juhart@tugraz.at

Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie
Technische Universität Graz
Inffeldgasse 24

8010 Graz
Österreich

Kai Wu[1,2], Huisheng Shi[1], Geert De Schutter[2], Linglin Xu[1]

[1] Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education, 4800 Cao'an Road, Shanghai 201804, China

[2] Magnel Laboratory for Concrete Research, Department of Structural Engineering, Ghent University, Technologiepark-Zwijnaarde 904, Ghent 9052, Belgium

Investigation on microstuctural features of ITZ of Portland cement, slag and limestone filler blended mortars

Abstract: The interfacial transition zone (ITZ) between the aggregate and the bulk cement matrix is well known as one of the key factors that determine the concrete strength and durability. Therefore, methods of improving the ITZ are crucial for enhancing the concrete properties. Among them, applying supplementary cementitious materials (SCMs) with finer particle size or high pozzolanic reactivity could be an effective and economic way. In this paper, influence of ternary blends containing Portland cement, slag and limestone filler on the microstructure of the ITZ was discussed based on the quantitative BSE image analysis and Mercury intrusion porosimetry (MIP). The influence of slag and LF simultaneously substituting for a part of OPC highly depends on the amount of LF. Substituting of 5% limestone filler for slag reduces the porosity at all distances away from the surface of the aggregates. For a higher amount of LF substitution rate (10%), the porosity is higher than those of the corresponding binary specimen. A similar conclusion is also obtained in MIP analysis, Substituting of 5% limestone filler in the ternary blended is able to further refine the pore size distribution both at the ITZ and bulk cement matrix. The positive effect of LF is offset by the prominent dilution effect in case of high substitution level, and results in a more porous structure. The work carried out suggests that partially substitution of slag by LF powder has an positive effect on the microstructure. However, this effect appears to depend on the dosage of LF.

Key Words: ITZ, porosity, ternary blends, BSE image analysis, MIP

1 Introduction

The primary phases in cement-based materials are aggregate and bulk cement paste. Extensive studies on the interfacial transition zone (ITZ) suggested that ITZ has a distinguishable microstructure which differs from that of bulk cement matrix. Hence, it is

expected that ITZ has a strong influence on the overall performance of concrete materials.

Zimbelmann [1] performed a combination of tensile bond strength tests and SEM studies on debonded paste-rock composites at various ages. Based on the work, a model of the microstructure of the ITZ was also presented [1, 2]: (i) Directly at the surface of the aggregate is a dense layer of 2-3μm thick and composed essentially of $Ca(OH)_2$ covering a network of ettringite crystals. (ii) Directly adjacent to the contact layer is a zone of the intermediate layer with a thickness of 5-10 μm. This layer consisted for the most part of needle-shaped ettringite crystals, leaf- or flak-like $Ca(OH)_2$, sporadic needle-shaped C-S-H and hexagonal $Ca(OH)_2$ crystals aligned steeply with respect to the aggregate surface. (iii) The ITZ with a thickness of 10 μm which is characterized by dense paste which merged into the bulk cement paste.

Quantitative image analysis clearly showed that the ITZ is caused by the disruption of packing the anhydrous cement grains in this region. Thus the ITZ may be modified by changing the particle size distribution of the cementitious materials. Pozzolanic reaction between mineral admixtures and the CH deposited within ITZ would produce more finely dispersed products, thus, densifying the microstructure [3-6].

The published results have demonstrated that the mineral additions can produce a significant reduction in the thickness of the ITZ, besides the densification of such region, contributing to an improvement of the properties related to mechanical strength and concrete durability [7-11].

Among them, silica fume is considered a very effective mineral addition in reducing the thickness of the ITZ. The using of silica fume is effective in densifying the ITZ structure because of a microfiller effect due to relatively fine particle size, and nucleation site effect for crystallization of hydration products and lead to the formation of small crystals of CH and reduction of its preferred orientation. According to Bui et al. [12], partially replacement of cement with Rice Husk Ash (RHA), which has a similar chemical composition with that of silica fume, can also densify the ITZ and cause the development of a relatively homogeneous microstructure of ITZ. Asbridge et al. [13] also indicated that the use of metakaolin reduced the capillary porosity of the bulk paste and the ITZ due to the metakaolin-lime pozzolanic reaction.

Slag is a glassy by-product of blast furnace iron making. It mainly contains calcium silicoaluminate with high reactivity [14]. Appropriate use of slag can result in better workability and pumpability, lower hydration heat, and reduced CO_2 emission [14, 15]. Generally, incorporating slag can increase total porosity but refine the pore size [16-18]. Limestone filler (LF) is one of the potential materials which can offset the negative effects of slag especially at early-age [19, 20]. The use of limestone filler is a common practice in European countries due to its technical, economical, and ecological benefits. In general, limestone filler improves the hydration rate of cement compounds and consequently increases the strength at early ages. The main effects of limestone filler are of physical nature. It causes a better packing of cement granular skeleton and a

larger dispersion of cement grains. LF can also act as the crystallization nucleus for the precipitation of $Ca(OH)_2$ [19, 21].

Although the addition of LF and slag to Portland cement has been widely studied in pastes, mortars, and concretes, there is still less investigation related to the microstructure of ITZ. In this study, the influence of slag and LF on the microstructure of ITZ was determined by quantitative backscattered electron microscopy (BSE) image analysis and mercury intrusion porosimetry (MIP) measurement.

2 Experiments

2.1 Materials and mixtures

The cementitious materials used in this study involved CEM I 52.5 N OPC, slag and limestone filler. The chemical and physical characteristics of the raw materials are given in Table 1. The sieve analysis of aggregates is given in Fig. 1.

Four groups of samples were prepared in which 35% and 70% of cement was replaced by slag, 5% and 10% of cement was replaced by LF. For each group, mortars with varied aggregate volume fraction in the range from 0 to 55% were prepared. All mixes were prepared by mixing the binders with water at a fixed w/b ratio of 0.45. All the samples were demoulded after 24 h and then stored at a constant temperature of 20±2°C and R.H. 95±5% until designated age.

Table 1:
Chemical compositions of cementitious materials/ *wt.%*

Compositions	OPC	Slag	LF
CaO	63.12	40.10	-
SiO_2	18.73	35.40	0.80
Al_2O_3	4.94	11.25	0.17
MgO	1.02	7.82	0.50
Fe_2O_3	3.99	0.89	-
SO_3	3.07	0.61	-
$CaCO_3$	-	-	98.00
Loss on ignition (LOI, %)	2.12	0.31	43.90
Blaine fineness (m^2/kg)	353	410	753
Specific density (kg/m^3)	3092	2890	2676
Median particle size (μm)	15.7	12.5	9.4

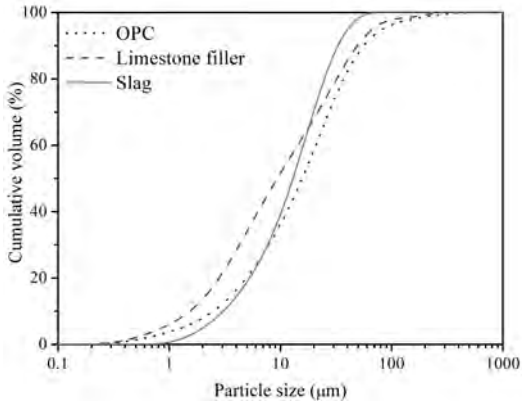


Fig. 1 PSD of OPC, slag and limestone filler.

2.2 MIP analysis

MIP measurements were performed on mortars with varied aggregate volume fraction, in order to determine the influence of ITZ on porosity characteristics [22-24]. In this paper, a systematic MIP test was carried out on the samples with varied blended materials and aggregate volume fraction. The speciments were cut from the centre of the cubes at designated testing age and splitted into particles with 1.5-3 g. The hydration of specimens were stopped by applying freeze-drying procedure [25]. An automatic mercury porosimeter (Thermal Scientific PASCAL 140/440) was used. The contact angle θ of 140° and the surface tension of mercury γ of 0.480 N/m were used in the calculations.

2.3 BSE imaging

Scrivener and Gartner [26] has proved that backscattered electron microscopy (BSE) is by far the best techniques to inspect the localized phenomena. The penetration of the electron beam into the specimen is in the order of a few microns, so that grayscale values at the interface may represent a mix of atomic number values from both aggregate and hydrated components. This technique was employed for its advances in providing a direct investigation and quantitative characterization, and has been proven useful for the study of ITZ microstructure [27-30]. In this work, one BSE image analysis method was employed to investigate porosity gradient distribution within ITZ.

After 2 months of curing, the hydration-stopped specimens were vacuum impregnated with low viscosity epoxy resin. After epoxy drying, the samples were ground with SiC paper. Subsequently, the samples were polished with diamond paste. BSE images were acquired by using the BSE detector in the environmental scanning electron microscope with an acceleration voltage of 20 kV. For each sample, 40 images were captured for quantitative analysis. The image analysis involved aggregate boundary determination, strips delineation. Among the image analysis, it was necessary to delineate the boundary of the aggregate to specify the ITZ first. After the determination of boundary of the aggregate, a series of successive strips and threshold value determination. In this

study, a method named “concentric expansion” was employed to gain a simple definition of distance from aggregate surface. The detailed processing procedure was elaborated elsewhere [31]. An example of the BSE image analysis process is indicated in Fig. 2. The threshold values for each group are averaged from selected images.

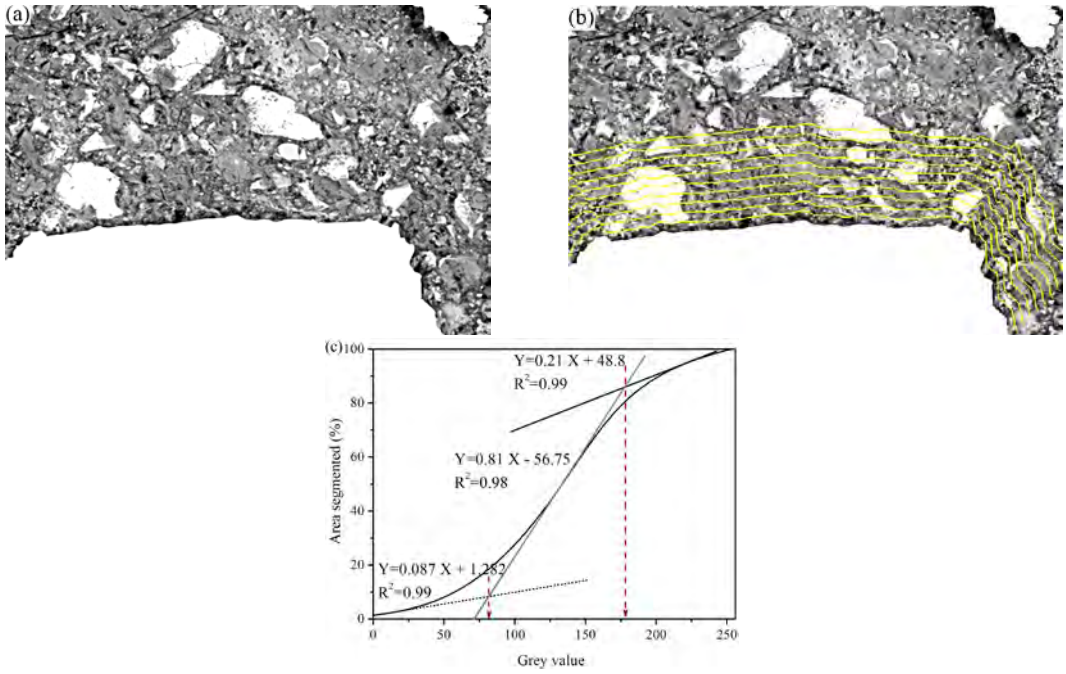


Fig. 2 Schematic of the BSE image analysis process.

3 Results and discussion

3.1 Effect of slag and LF on the microstructure of ITZ

The influences of limestone filler on the porosity distribution profiles in ITZ are shown in Fig. 3. The calculated capillary porosity was plotted against the distance from aggregate surface. The results are in line with expected trends for ITZ characteristics. The porosity reaches the highest value at the interface and reduces to around 10% at a distance of 50 μm. From Fig. 3, it can be seen that there are remarkable differences between the control sample and LF blended samples. The porosity at each strip reduces with rasing LF dosage from 0 to 5%, and a significant increase in porosity is observed in the sample blended with 10% of LF. Several effects need to be taken into account with the addition of LF powder, namely (i) filler effect which causes a better particle packing; (ii) nucleation effect which contributes to the formation of calcium hydroxide with less preferential orientation; (iii) dilution effect which reduces the quantity of cement; At 5% of LF addition, the filler effect and nucleation effect dominate the adverse dilution effect, and produce a denser microstructure. However, increasing LF addition to 10%, the dilution effect becomes prominent and leads to a more porous structure not only in the ITZ but also in the bulk cement matrix.

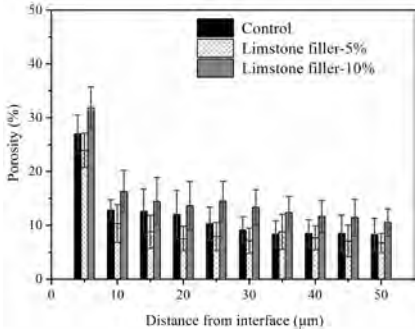


Fig. 3 Porosity distribution profiles in LF blended samples.

The porosity distribution profiles of slag blended binary groups at the age of 2 months are given in Fig. 4. It can be seen that the typical gradients of porosity still exist for all samples. The porosity distribution indicates that the addition of 35% slag reduces the porosity and produces a denser microstructure both in ITZ and bulk cement matrix. However, this densification disappears when the replacement level reaches to 70%. The main contribution of slag to the development of hardened cement paste is through the latent-hydraulic pozzolanic reaction [32]. The addition of slag is able to decrease both the content and arrangement of CH. Moreover, the reaction degree of slag is limited by the amount of cement. With substituting 70% of slag, the relative low reaction degree resulted in a more porous zone.

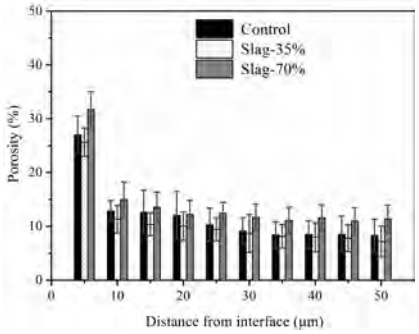


Fig. 4 Porosity distribution profiles in LF blended samples.

The influence of slag and LF blended ternary samples on the porosity profiles depends on LF content. As shown in Fig. 5, the porosity of S30L05 is marginally lower than that of S35. This reduction is more noticeable in the region of ITZ. This can be attributed to the increase in reactivity of cement. In addition, LF particles tend to pack themselves in the region close to the aggregate interface. It is possible to act as a dense skeleton which can further densify the ITZ microstructure. At 70% replacement level, the combination of slag and LF exerts different effect on the porosity distribution. Substituting 5% LF for slag reduces the porosity. For a higher LF replacement rate (10%), the porosity is higher than S65L05 and corresponding binary sample. The work carried out suggests that partially substitution of slag by LF powder affects the microstructure, and a synergy effect of combined slag and LF was observed in the porosity gradients when a moderate amount of slag (5%) was replaced by LF.

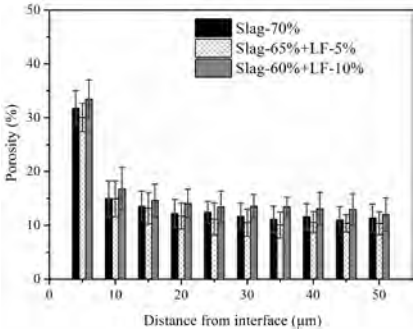


Fig. 5 Porosity distribution profiles in LF and slag blended samples.

3.2 Effect of aggregate on the porosity

Fig. 6 presents porosity features of samples with various aggregate volume fraction. It can be seen in Fig. 6(a) that the critical pore with diameters d_1 of sample with 55% of aggregate are inferior to the neat cement paste. This suggests that the bulk cement matrix is denser than the neat cement paste due to the presence of ITZ. Another important observation is the presence of critical pores with diameter d_2 for the sample with 55% of aggregate, and the value of d_2 is inferior to 0.5 μm. According to the previous findings [33, 34], the microcrack width is superior to 1 μm due to severe curing condition. Thereby, the critical pores with diameter d_2 can be associated with the ITZ.

The results with respect to the total porosity show that the increase in the aggregate results in a decrease in total porosity. This is due to the reduction in the paste fraction, as the aggregates are impermeable. Therefore, the unit of the total porosity was transformed to mm^3/mm^3 "paste". The volume of non-porous aggregate was subtracted and the "paste" consists of bulk cement matrix and the ITZ. As shown in Fig. 6 (b), the addition of aggregate increases the total porosity. These are in agreement with previous studies. Winslow and Cohen [22] observed a sudden increase in the volume as the sand content reaches a critical value, which suggests the occurrence of percolation. The authors pointed out that as sand is added, ITZs are formed around each aggregate but remain relatively isolated. For mercury to reach these ITZ, it mush intrude through the denser bulk cement matrix. Some increases in the total porosity are possible to be detected due to the overlap of some ITZ with the surface, and the critical threshold for the neat cement paste will be lost. Subsequently, as more and more aggregates are added, the isolated ITZs start to connect one to another. When enough aggregate is present, all the ITZ will be expected to interconnect throughout the whole system.

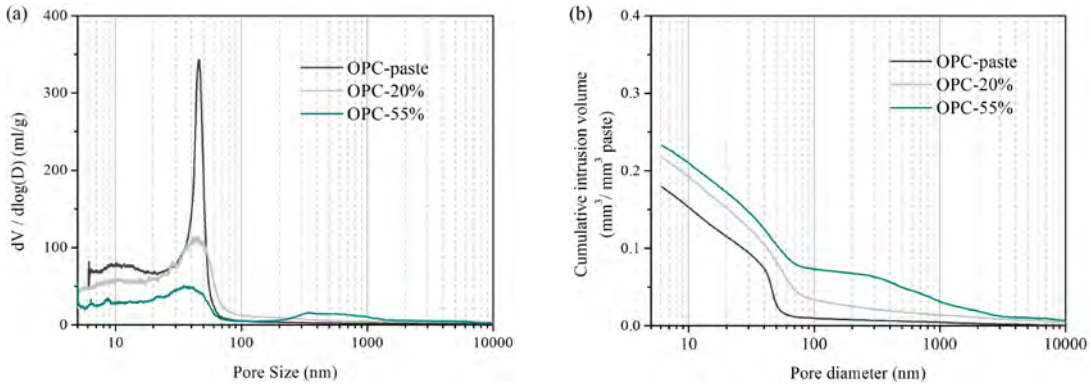


Fig. 6 PSD measured by MIP for the control series with various aggregate volume fractions.

3.3 Effect of slag and LF on the porosity features

The intruded pore volume in terms of characteristic ranges is classified as: <10 nm (I), 10 nm-100 nm (II) and >100 nm (III). Fig. 7 gives the influences of LF on porosity features. For L05, 5% of LF addition leads to a decrease in total pore volume, pore volume of II and III. The reduction rate in the pore volume of III contributes to the largest decrease in the total pore volume. This suggests that the addition of 5% LF is able to improve the microstructure of ITZ. With employing 10% of LF as a substitute, the total pore volume and pore volume of II increases, but the pore volume of III decreases.

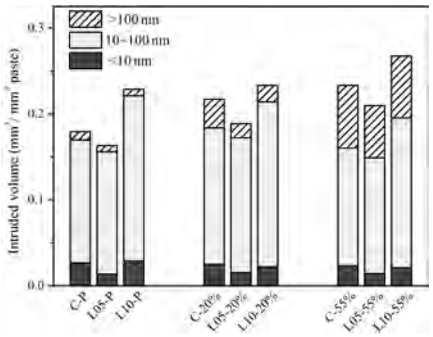


Fig. 7 Effect of LF on the porosity features in relation to aggregate volume fraction.

The intruded pore volume in relation to pore size classification for slag blended samples are given in Fig 8 and 9. For series S35 in Fig 8, the total intruded pore volume, pore volume of II and III is less, while the pore volume of I is larger than that of reference samples. Regarding the substitution of 70% slag (Fig. 9), the coarse pores are refined and the pore volume of II decreases to 0.09, 0.112 and 0.089 mm^3/mm^3, the pore volume of III reaches to 0.005, 0.031 and 0.069 mm^3/mm^3 for neat paste, S70-20% and S70-55%, respectively. The refinement of III pore suggests that the incorporation of slag is able to densify the microstructure of ITZ.

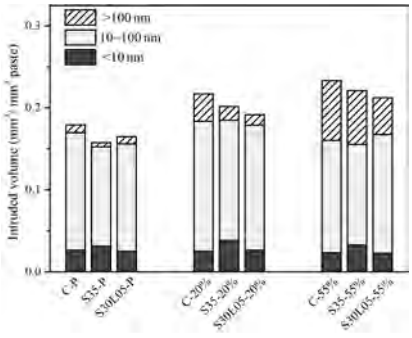


Fig. 8 Effect of slag on the porosity features in relation to aggregate volume fraction.

As indicated in Fig. 8, replacing 5% of slag by LF reduces the total intruded pore volume, but increases the pore volume of II. For S60L10 series, a reverse trend is captured. The positive effect of limestone filler is dominant by the dilution effect, which increases local w/c ratio and results in a more porous microstructure. Comparing the intruded pore volume of ternary blended group with those of corresponding binary samples, a further reduction in the pore volume of III is observed in Fig. 8 and 9. This phenomenon further confirms that a synergy effect of combined slag and LF to improve the ITZ microstructure.

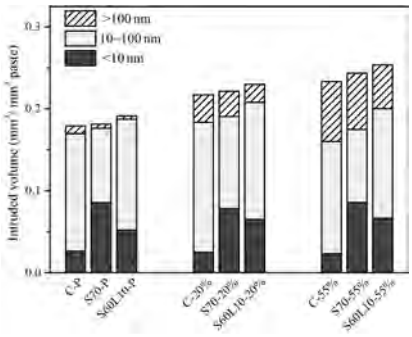


Fig. 9 Effect of LF and slag on the porosity features in relation to aggregate volume fraction.

4 CONCLUSIONS

The influences of slag and LF on the microstructure of the ITZ were determined by using BSE image analysis and MIP. The results of BSE image analysis indicated that the porosity exhibits a gradual distribution profile and increases with approaching the aggregate surface. With substituting moderate amount LF (5%) or slag (35%), the porosity reduced and the reduction was more remarkable within ITZ.

The critical pore with diameters (d_1) of sample with 55% of aggregate was always less than the corresponding neat pastes. For sample prepared with 55% of aggregate, the other critical pores with diameter d_2 which was superior to 0.1 μm were observed. The total porosity increased with increasing aggregate volume fraction.

The incorporation of 5% of LF compact the microstructure of both ITZ and bulk matrix. The reduction in pore III contributed to the largest decrease in the total porosity. However, the addition of 10% LF resulted in an increase in the total porosity and II pore volume, but a decrease in the III volume. The effects of slag on the porosity were highly

dependent on the replacement rate and the determined pore size regions. For 35% slag replacement, the total porosity, III and II volume were less, while the I volume was larger, than that of reference samples. The reduction in the pore volume superior to 100 nm contributes to the largest decrease in the total porosity. Regarding the substitution of 70% slag, the total porosity increases significantly. However, the coarser pores were still observed to be refined.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support provided by the China Scholarship Council, Special Research Fund from Ghent University, National Natural Science Foundation of China (51378390, 51402216) and State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Foundation (PCRRF14009).

Reference

[1] R. Zimbelmann, A Contribution to the Problem of Cement-Aggregate Bond, Cement Concrete Res, 15 (1985) 801-808.

[2] J. Larbi, The Cement Paste-Aggregate Interiacial Zone in Concrete, Faculty of civil engineering, TU Delft, Delft, The Netherlands, 1991.

[3] A. Delagrave, J.P. Bigas, J.P. Ollivier, J. Marchand, M. Pigeon, Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars, Adv Cem Based Mater, 5 (1997) 86-92.

[4] J.P. Ollivier, J.C. Maso, B. Bourdette, Interfacial Transition Zone in Concrete, Adv Cem Based Mater, 2 (1995) 30-38.

[5] K.L. Scrivener, A. Bentur, P.L. Pratt, Quantitative characterisation of the transition zone in high strength concretes, Advanced Cement Research, 1 (1988) 230-238.

[6] A. Leemann, B. Munch, P. Gasser, L. Holzer, Influence of compaction on the interfacial transition zone and the permeability of concrete, Cement Concrete Res, 36 (2006) 1425-1433.

[7] M.H. Zhang, R. Lastra, V.M. Malhotra, Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste, Cement Concrete Res, 26 (1996) 963-977.

[8] K. Vivekanandam, I. Patnaikuni, Transition zone in high performance concrete during hydration, Cement Concrete Res, 27 (1997) 817-823.

[9] J.A. Rossignolo, Interfacial interactions in concretes with silica fume and SBR latex, Constr Build Mater, 23 (2009) 817-821.

[10] D.Y. Kong, T. Lei, J.J. Zheng, C.C. Ma, J. Jiang, J. Jiang, Effect and mechanism of surface-coating pozzalanics materials around aggregate on properties and ITZ microstructure of recycled aggregate concrete, Constr Build Mater, 24 (2010) 701-708.

[11] N.V. Tuan, G. Ye, K. van Breugel, O. Copuroglu, Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash, Cement Concrete Res, 41 (2011) 1104-1111.

[12] D.D. Bui, J. Hu, P. Stroeven, Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete, Cement Concrete Comp, 27 (2005) 357-366.

[13] A.H. Asbridge, G.A. Chadbourn, C.L. Page, Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars, Cement Concrete Res,

31 (2001) 1567-1572.
[14] R. Siddique, R. Bennacer, Use of iron and steel industry by-product (GGBS) in cement paste and mortar, Resour Conserv Recy, 69 (2012) 29-34.
[15] P. Van den Heede, N. De Belie, Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and 'green' concretes: Literature review and theoretical calculations, Cement Concrete Comp, 34 (2012) 431-442.
[16] Y. Li, J.L. Bao, Y.L. Guo, The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures, Constr Build Mater, 24 (2010) 1855-1860.
[17] K. Li, Q. Zeng, M. Luo, X. Pang, Effect of self-desiccation on the pore structure of paste and mortar incorporating 70% GGBS, Constr Build Mater, 51 (2014) 329-337.
[18] D.K. Panesar, J. Francis, Influence of limestone and slag on the pore structure of cement paste based on Mercury intrusion porosimetry and water vapour sorption measurements, Constr Build Mater, 52 (2014) 52-58.
[19] P. Mounanga, M.I.A. Khokhar, R. El Hachem, A. Loukili, Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler, Mater Struct, 44 (2011) 437-453.
[20] M.F. Carrasco, G. Menendez, V. Bonavetti, E.F. Irassar, Strength optimization of "tailor-made cement" with limestone filler and blast furnace slag, Cement Concrete Res, 35 (2005) 1324-1331.
[21] K. De Weerdt, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, Cement Concrete Res, 41 (2011) 279-291.
[22] D.N. Winslow, M.D. Cohen, D.P. Bentz, K.A. Snyder, E.J. Garboczi, Percolation and Pore Structure in Mortars and Concrete, Cement Concrete Res, 24 (1994) 25-37.
[23] S. Care, F. Derkx, Determination of relevant parameters influencing gas permeability of mortars, Constr Build Mater, 25 (2011) 1248-1256.
[24] A.A. Hamami, P. Turcry, A. Ait-Mokhtar, Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars, Cement Concrete Res, 42 (2012) 490-498.
[25] K. Wu, Experimental study on the influence of ITZ on the durability of concrete made with different kinds of blended materials, Department of structural engineering, Ghent University, Ghent, 2014.
[26] K.L. Scrivener, E.M. Gartner, Microstructure gradients in cement paste and aggregate particles in bonding in cementitious composites, Pro. Mat. Res. Sco. Symp, (1988) 77-87.
[27] A. Leemann, R. Loser, B. Munch, Influence of cement type on ITZ porosity and chloride resistance of self-compacting concrete, Cement Concrete Comp, 32 (2010) 116-120.
[28] S. Diamond, J.D. Huang, The ITZ in concrete - a different view based on image analysis and SEM observations, Cement Concrete Comp, 23 (2001) 179-188.
[29] S. Erdem, A.R. Dawson, N.H. Thom, Influence of the micro- and nanoscale local mechanical properties of the interfacial transition zone on impact behavior of concrete made with different aggregates, Cement Concrete Res, 42 (2012) 447-458.
[30] S. Diamond, Considerations in image analysis as applied to investigations of the ITZ in concrete, Cement Concrete Comp, 23 (2001) 171-178.

[31] H.S. Wong, M.K. Head, N.R. Buenfeld, Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, Cement Concrete Res, 36 (2006) 1083-1090.
[32] J.M. Gao, C.X. Qian, H.F. Liu, B. Wang, L. Li, ITZ microstructure of concrete containing GGBS, Cement Concrete Res, 35 (2005) 1299-1304.
[33] J. Bisschop, J.G.M. van Mier, Effect of aggregates on drying shrinkage microcracking in cement-based composites, Mater Struct, 35 (2002) 453-461.
[34] H.S. Wong, M. Zobel, N.R. Buenfeld, R.W. Zimmerman, Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying, Mag Concrete Res, 61 (2009) 571-589.

Autors:

Dr.-Ing. Kai Wu wukaitj@gmail.com
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804
China

Hermerschmidt, W., Budelmann, H.

Materialmodelle zur gekoppelten Beschreibung der Wärmefreisetzung, Festigkeit und Viskoelastizität erhärtenden Betons

1. Einleitung

Insbesondere in massigen Betonbauteilen können Eigen- und Zwangsspannungen infolge Hydratationswärme bereits während der Bauphase zu einer ungewollten Schädigung des Bauwerks führen. Für eine realistische Berechnung der Spannungsentwicklung im jungen Alter ist eine genaue Kenntnis der zeitlichen Entwicklung der Betoneigenschaften notwendig. Hierzu gehören die Wärmefreisetzung, die Zug- und Druckfestigkeit und insbesondere das Verformungsverhalten unter Kurz- und Langzeitbelastung. Müssen in der Planungsphase eines Projekts all diese Eigenschaften im Labor untersucht werden, bedeutet dies einen enormen Kosten- und Zeitaufwand, vor allem im Hinblick auf das viskoelastische Materialverhalten, das in der Regel durch Kriech- und Relaxationsversuche mit verschiedenen Erstbelastungsaltern und Spannungsniveaus untersucht wird.
In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Modelle zur Beschreibung der Eigenschaften des Betons während der Erhärtung entwickelt. Modelle, die die mechanischen Kurzzeiteigenschaften als Funktion des Hydratationsgrads definieren, sind bspw. in [8] und [9] beschrieben. Vorteilhaft an diesen Modellen ist, dass sie mit einer relativ geringen Parameterzahl auskommen. Nachteilig ist jedoch die zwingend notwendige experimentelle Bestimmung des Hydratationsgrads, der meist als proportional zur Wärmefreisetzung angenommen wird. Eine weitere Schwäche der Modelle zeigt sich bei der Beschreibung des Erhärtungsverhaltens von Betonen mit modernen Zementen oder hohen Zusatzstoffgehalten, die eine hohe Nacherhärtung zeigen. Eine bessere Beschreibung des Erhärtungsverhaltens sowohl in der frühen als auch in der späten Phase gelingt mit Exponentialfunktionen. Für genormte Zementarten existieren Parametervorgaben um die zeitliche Entwicklung der Druckfestigkeit abschätzen zu können [5]. Die relativ grobe Einteilung in langsame, normale und schnelle Erhärtung ist allerdings für viele Anwendungen nicht ausreichend genau. Des Weiteren sind die Möglichkeiten zur Vorhersage der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls in der Regel noch ungenauer.
Eine besondere Herausforderung stellt die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens des Betons in der Erhärtungsphase dar. Die meisten existierenden Modelle gelten nur für bestimmte Betonzusammensetzungen und die meist große Anzahl Modellparameter muss in einem umfangreichen Versuchsprogramm bestimmt werden [1], [2]. Ein weiteres Problem stellt die Formulierung des Materialgesetzes für das viskoelastische Verformungsverhalten dar. Die im Bauwesen übliche Definition der Kriechverformung als Funktion der Zeit und weiterer Modellparameter kann in numerischen Simulationen nur mit großem Rechenaufwand angewendet werden. Hierfür besser geeignet ist eine differentielle Formulierung des Materialgesetzes. Formulierungen dieser Art basieren meist auf rheologischen Modellen, deren Feder- und Dämpferkennwerte sich mit fortschreitender Erhärtungszeit bzw. zunehmendem Hydratationsgrad verändern [4], [10]. Der experimentelle Nachweis der Anwendbarkeit beschränkt sich bei diesen Modellen allerdings meist auf wenige Belastungsszenarien und die Anwendbarkeit ist ebenfalls auf bestimmte Betonzusammensetzungen beschränkt.

Die in diesem Beitrag vorgestellten experimentellen Untersuchungen dienen der umfangreichen Charakterisierung der Eigenschaften eines Referenzbetons während der Erhärtung. Darauf aufbauend werden Modelle zur Beschreibung der Festigkeitsentwicklung und des Verformungsverhaltens unter Kurz- und Langzeitbeanspruchung entwickelt. Aufgrund der Kopplung der Materialeigenschaften untereinander kommen die Modelle mit verhältnismäßig wenigen Parametern aus. Die Interpretation der Parameter deutet außerdem darauf hin, dass bei Vorhandensein einer entsprechend großen Datenbasis die Vorhersage der Modellparameter auf Basis der Betonzusammensetzung und einfacher Eigenschaften wie bspw. der Druckfestigkeit möglich wird. Dies würde eine genaue Charakterisierung der Eigenschaften erhärtenden Betons mit einem moderaten Versuchsumfang ermöglichen.

2. Versuchsprogramm

2.1. Betonzusammensetzung

Sämtliche Untersuchungen wurden an einem Referenzbeton durchgeführt, dessen wesentliche Rezepturparameter in Tab. 1 dargestellt sind. Der Referenzbeton steht stellvertretend für einen auf die Anwendung in einem massigen Betonbauteil abgestimmten Normalbeton.

Tab. 1: Zusammensetzung und Eigenschaften des Referenzbetons

Zementart	CEM III/A 32,5
Zementgehalt	300 kg/m³
Wasserzementwert	0,47
Ausbreitmaß	45 cm
Rohdichte	2410 kg/m³
Mittlere Druckfestigkeit (28 d)	58 N/mm²

2.2. Wärmefreisetzung und Reaktionskinetik

Die Wärmefreisetzung des Referenzbetons wird mit Hilfe von adiabatischer und teiladiabatischer Kalorimetrie bestimmt. Durch die bei beiden Versuchsaufbauten unterschiedlichen Temperaturgeschichten ist es zusätzlich möglich, den Effekt der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen.

2.3. Mechanische Kurzzeiteigenschaften

Die mechanischen Kurzzeiteigenschaften werden in einachsigen Zug- und Druckversuchen zu unterschiedlichen Zeitpunkten zwischen 1 d und 112 d nach der Herstellung untersucht. Alle Proben lagern ab der Herstellung bei einer Umgebungstemperatur von 20°C und sind durch mehrere Lagen PE-Folie vollständig gegen Feuchteverlust versiegelt. Die Druckfestigkeit wird an würfelförmigen Probekörpern mit einer Kantenlänge von 150 mm bestimmt. Die zentrische Zugfestigkeit und der Zugelastizitätsmodul werden an zylindrischen Probekörpern mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Höhe von 300 mm bestimmt.

2.4. Viskoelastisches Verhalten

Das viskoelastische Verhalten wird in Zugkriechversuchen untersucht, die in einer Temperatur-Spannungs-Prüfmaschine (TSTM) durchgeführt werden. Die TSTM erlaubt

das Aufbringen einer Belastung bereits in einem sehr jungen Betonalter, da die Probekörper direkt in eine an die Maschine gekoppelte Form betoniert werden, vgl. Abb. 1. Die Probekörper haben einen Querschnitt von 100 mm x 100 mm, in dessen Zentrum die Dehnungen mit eingebetteten Dehnmessstreifen vom Typ PMFL-60 gemessen werden. Das Versuchsprogramm beinhaltet Zugkriechversuche mit einem Belastungsalter von 2 d, 3 d, 4 d und 7 d und Belastungsniveaus zwischen 20% und 65% der Zugfestigkeit. Zur Untersuchung des Einflusses der Belastungsgeschichte auf das Verformungsverhalten und zur Überprüfung der Gültigkeit des gewählten Modells werden zusätzlich Kriechversuche mit mehrstufigen Belastungsgeschichten durchgeführt.

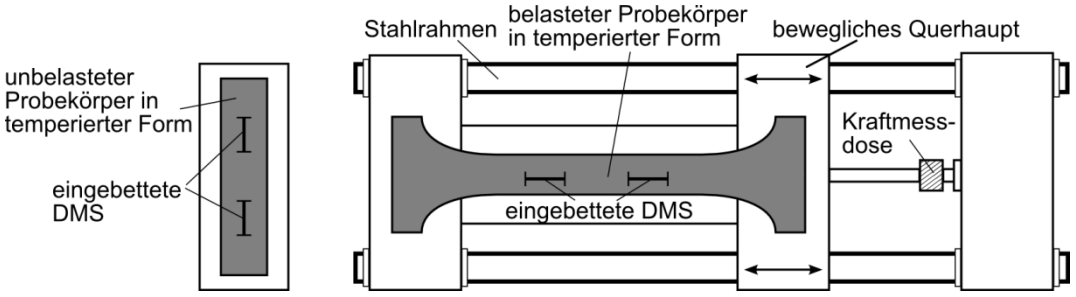


Abb. 1: Temperatur-Spannungs-Prüfmaschine

3. Ergebnisse und Modellbildung

3.1. Wärmefreisetzung und Reaktionskinetik

Abb. 2 zeigt die Temperaturerhöhung des Referenzbetons unter adiabatischen Bedingungen. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Transformation der realen Erhärtungszeit auf das wirksame Betonalter t_e beschrieben. Das wirksame Betonalter ist die Zeit, die der Beton bei einer Temperatur von 20°C gebraucht hätte, um denselben Erhärtungszustand zu erreichen wie unter der betrachteten realen Temperaturgeschichte T_c nach einer Zeit t. Für die Transformation wird die Reifefunktion nach Freiesleben Hansen und Pedersen [6] verwendet:

$$t_e(t) = \int_0^t \exp\left[\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{293\,\mathrm{K}} - \frac{1}{273\,\mathrm{K} + T_c(\tau)}\right)\right] d\tau$$

Darin ist R die allgemeine Gaskonstante und E_A die scheinbare Aktivierungsenergie, die im Wesentlichen von der Zementart abhängig ist. Für den Referenzbeton wurde die Aktivierungsenergie durch den Vergleich einer adiabatischen und einer teiladiabatischen Messung zu EA = 49 kJ/mol bestimmt.

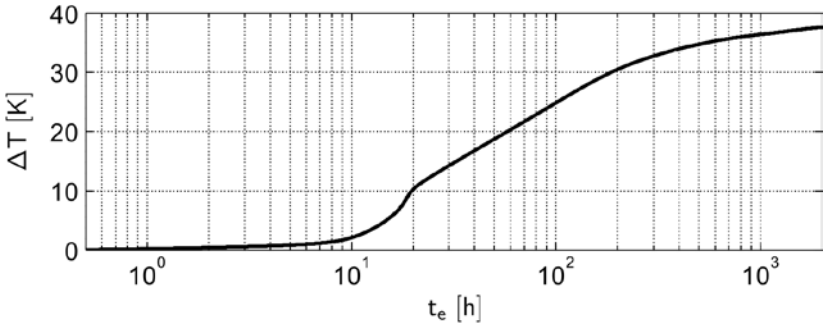


Abb. 2: Wärmeentwicklung des Referenzbetons

3.2. Mechanische Kurzzeiteigenschaften

Die zeitliche Entwicklung der mechanischen Kurzzeiteigenschaften wird mit Exponentialfunktionen beschrieben. Die Basis der Modellierung bildet der Verlauf der Druckfestigkeit, der durch die Funktion

$$f_{cc}(t_e) = f_{cc,\infty} \cdot \exp\left(a \cdot \left(\frac{t_e}{t_k}\right)^b\right)$$

beschrieben wird. Die Parameter $f_{cc,\infty}$, a und b werden durch eine Anpassung der Funktion an die vorliegenden Versuchsergebnisse mit Hilfe des Prinzips der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Beziehungen zwischen Druckfestigkeit, Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul [5]

$$f_{ct} \propto f_{cc}^{\frac{2}{3}} \text{ und } E_c \propto f_{cc}^{\frac{1}{3}}$$

macht es möglich, zur Beschreibung der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls dieselben Formparameter a und b zu verwenden, sodass nur die Endwerte $f_{ct,\infty}$ und $E_{c,\infty}$ durch Regression bestimmt werden müssen. Die Funktionen zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs folgen zu:

$$f_{ct}(t_e) = f_{ct,\infty} \cdot \exp\left(\frac{2}{3} \cdot a \cdot \left(\frac{t_e}{t_k}\right)^b\right)$$

$$E_c(t_e) = E_{c,\infty} \cdot \exp\left(\frac{1}{3} \cdot a \cdot \left(\frac{t_e}{t_k}\right)^b\right)$$

Die Modellparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 3 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen Eigenschaften und der jeweiligen Modellfunktion.

Tab. 2: Modellparameter zur Beschreibung der mechanischen Kurzzeiteigenschaften

$f_{cc,\infty}$	[N/mm²]	70,7
$f_{ct,\infty}$	[N/mm²]	4,6
$E_{c,\infty}$	[N/mm²]	44.600
a	[-]	-2,55
b	[-]	-0,70
t_k	[d]	1,00

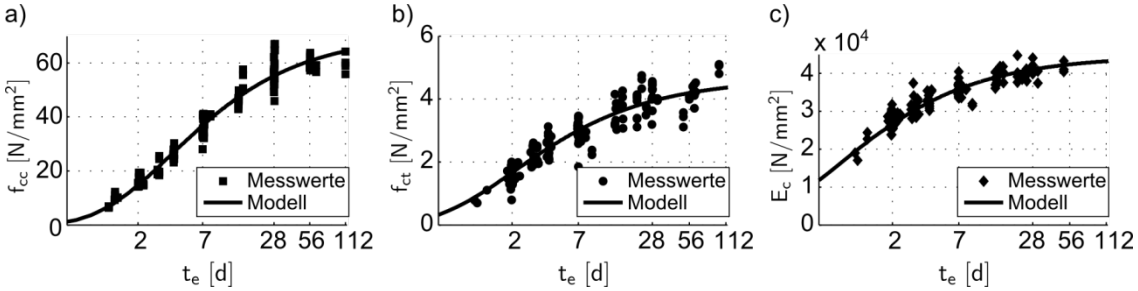
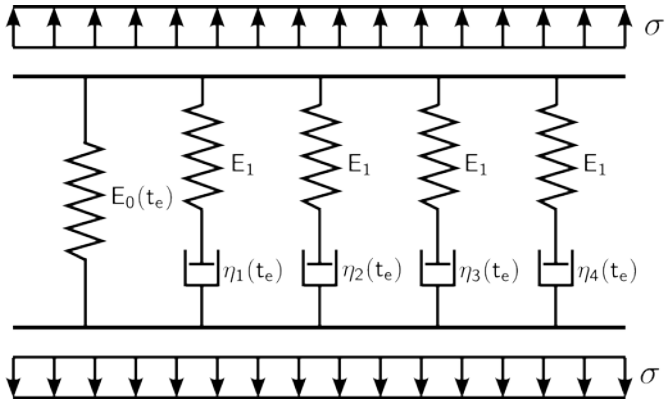


Abb. 3: Zeitliche Entwicklung von a) Druckfestigkeit, b) Zugfestigkeit und c) Elastizitätsmodul

3.3. Viskoelastisches Verhalten

Ein wesentliches Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist das Aufstellen von Materialmodellen, die für die Implementierung in numerische Simulationen gut geeignet sind. Aus diesem Grund wird zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens eine differentielle Formulierung basierend auf einem rheologischen Modell gewählt. Das

gewählte Modell ist ein generalisiertes Maxwell-Modell, in dem vier Maxwell-Körper und eine Feder parallel angeordnet sind, vgl. Abb. 4. Die Veränderung des Verformungsverhaltens mit zunehmender Erhärtung wird durch die stetige Zunahme der Federsteifigkeit der einzelnen Feder und der Dämpferviskositäten der Maxwell-Körper abgebildet. Um zusätzlich den Einfluss der Temperatur auf die Erhärtung abbilden zu können, werden die Feder- und Dämpferkennwerte in Abhängigkeit des wirksamen Alters t_e definiert.



$$E_0(t_e) = f_1 \cdot \exp\left(f_2 \cdot \left(\frac{t_e}{t_k}\right)^{f_3}\right)$$

$$\eta_i(t_e) = d_{1,i} \cdot \left(\frac{t_e}{t_k}\right)^{d_2}, \quad i = 1 \ldots 4$$

Abb. 4: Rheologisches Modell

Die Grundgleichung des Materialmodells ist eine Differentialgleichung der Form

$$a_0\sigma + a_1\frac{\partial\sigma}{\partial t} + a_2\frac{\partial^2\sigma}{\partial t^2} + a_3\frac{\partial^3\sigma}{\partial t^3} + a_4\frac{\partial^4\sigma}{\partial t^4} = b_0\varepsilon + b_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + b_2\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial t^2} + b_3\frac{\partial^3\varepsilon}{\partial t^3} + b_4\frac{\partial^4\varepsilon}{\partial t^4},$$

wobei die Koeffizienten a_0 bis a_4 und b_0 bis b_4 Funktionen der Feder- und Dämpferkennwerte sind. Die genaue Definition ist z.B. in [6] zu finden. Die Gleichung wird numerisch mit dem Gleichungslöser „ode23s“ aus der MATLAB ode-suite gelöst [11]. Für eine plötzliche Belastung mit einem Spannungssprung Δσ zum Zeitpunkt t_0 lauten die Anfangsbedingungen [3]:

$$\varepsilon(t_0) = \frac{a_4}{b_4} \cdot \Delta\sigma$$

$$\frac{\partial\varepsilon(t_0)}{\partial t} = \frac{1}{b_4} \cdot (a_3 \cdot \Delta\sigma - b_3 \cdot \varepsilon(t_0))$$

$$\frac{\partial^2\varepsilon(t_0)}{\partial t^2} = \frac{1}{b_4} \cdot \left(a_2 \cdot \Delta\sigma - b_2 \cdot \varepsilon(t_0) - b_3 \cdot \frac{\partial\varepsilon(t_0)}{\partial t}\right)$$

$$\frac{\partial^3\varepsilon(t_0)}{\partial t^3} = \frac{1}{b_4} \cdot \left(a_1 \cdot \Delta\sigma - b_1 \cdot \varepsilon(t_0) - b_2 \cdot \frac{\partial\varepsilon(t_0)}{\partial t} - b_3 \cdot \frac{\partial^2\varepsilon(t_0)}{\partial t^2}\right)$$

Zur Kalibrierung des Modells werden die gemessenen Kriechdehnungen bei Belastung nach 2 d, 3 d, 4 d und 7 d verwendet. Die auf Basis der Methode der kleinsten Quadrate optimierten Modellparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Kriechdehnungen ist in Abb. 5 dargestellt. Die dort dargestellte bezogene Dehnung ist als Quotient aus der Gesamtdehnung und der einwirkenden Spannung definiert.

Die Validierung des Modells für variable Spannungsgeschichten erfolgt durch Kriechversuche mit mehrstufiger Belastung. Der Vergleich zwischen berechneter und gemessener Dehnung ergibt für alle untersuchten Spannungsgeschichten eine gute Genauigkeit des Modells, in Abb. 6 ist dies beispielhaft für eine dreistufige Spannungsgeschichte gezeigt.

Tab. 3: Modellparameter des rheologischen Modells

f_1	[N/mm²]	28.100	$d_{1,1}$	[N·d/mm²]	247
f_2	[-]	-1,95	$d_{1,2}$	[N·d/mm²]	858
f_3	[-]	-1,26	$d_{1,3}$	[N·d/mm²]	3.240
E_1	[N/mm²]	2.900	$d_{1,4}$	[N·d/mm²]	$4{,}94 \cdot 10^7$
t_k	[d]	1,00	d_2	[-]	0,64

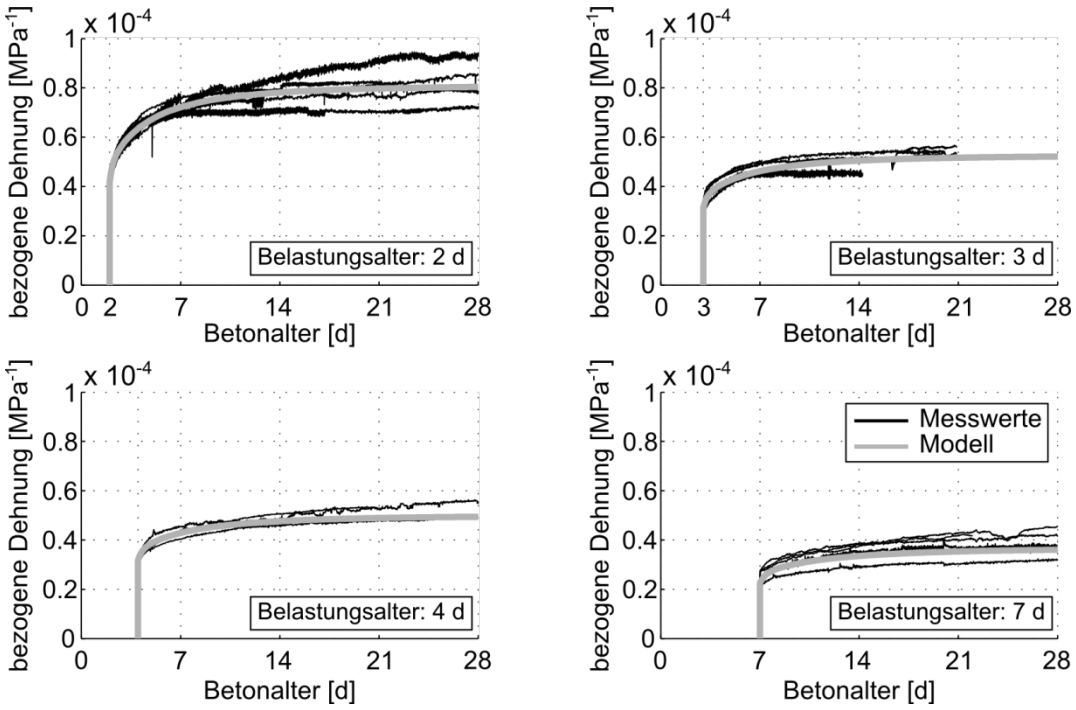


Abb. 5: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Kriechdehnung für Belastung mit konstanter Spannung

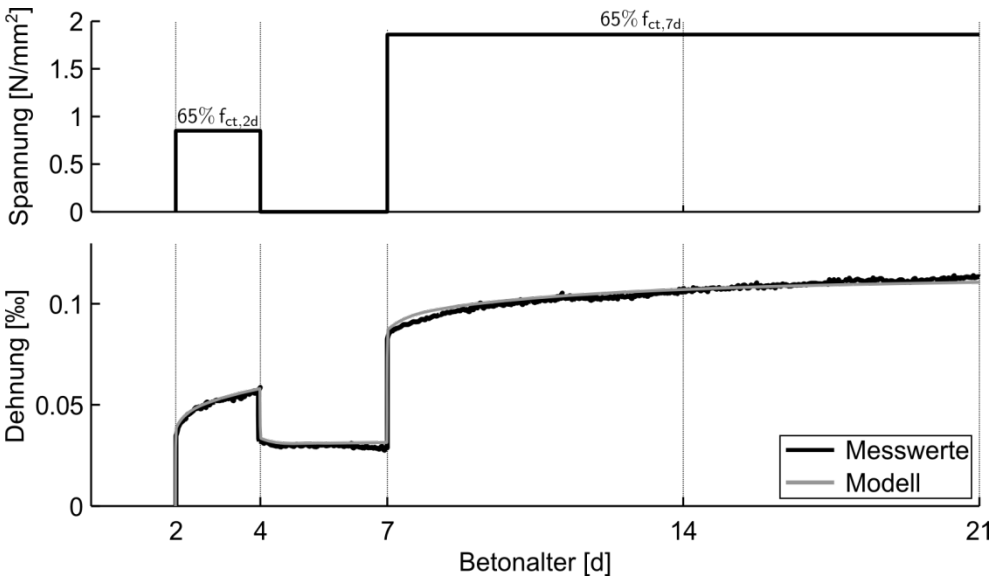


Abb. 6: Anwendung des Modells und Vergleich mit Messdaten für mehrstufige Belastung

Da alle experimentellen Untersuchungen ausschließlich an einem Beton durchgeführt wurden, ist eine Darstellung der Modellparameter in Abhängigkeit der Betonzusammensetzung und weiterer rezepturspezifischer Parameter mit den vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Die parallele Untersuchung weiterer Eigenschaften des Betons macht allerdings eine Interpretation der Modellparameter mit Bezug auf die Kopplung der Eigenschaften untereinander möglich. Da das rheologische Modell das Verformungsverhalten sowohl unter Kurzzeit- als auch unter Langzeitbeanspruchung beschreiben kann, findet sich in der Summe der Federsteifigkeiten der Elastizitätsmodul wieder. Das Verhältnis zwischen der Steifigkeit E_0 der Einzelfeder und der Summe der Steifigkeiten E_1 der Federn in den Maxwell-Körpern gibt Auskunft über das viskoelastische Verformungspotential. Je größer der Wert E_1 bezogen auf E_0 ist, desto größer ist die Kriechverformung bezogen auf die elastische Anfangsverformung. Die Werte der Dämpferviskositäten definieren die zeitliche Entwicklung der Dehnung. Die kleinsten Werte sind verantwortlich für die schnelle Entwicklung der Kriechdehnung kurz nach dem Aufbringen der Spannung und die großen Werte für das kontinuierliche, langsame Kriechen bei bereits lang andauernder Belastung.

4. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieses Beitrags wurden Versuche und Modelle zur Beschreibung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens jungen Betons vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die mechanischen Kurzzeiteigenschaften effizient mit Exponentialfunktionen beschrieben werden können. Da bei dieser Art der Beschreibung die Kopplung der Eigenschaften untereinander genutzt wird, benötigen die Modelle nur eine geringe Parameteranzahl und der Versuchsumfang kann ebenfalls gering gehalten werden. Zur Beschreibung des viskoelastischen Verformungsverhaltens wird ein generalisiertes Maxwellmodell mit alternden Feder- und Dämpferkennwerten gewählt. Die Interpretation der Feder- und Dämpferkennwerte zeigt, dass auch hier die Parameter im direkten Zusammenhang mit den mechanischen Kurzzeiteigenschaften stehen. Die Interpretation der Parameter deutet darauf hin, dass es möglich ist, die Parameter der gewählten Modelle aus wenigen grundlegenden Eigenschaften wie z.B. der Druckfestigkeit und weiteren Rezepturparametern abzuleiten. Der Fokus der weiteren Forschung liegt deshalb auf dem Aufbau einer Datenbank und der Untersuchung der genannten Zusammenhänge. Damit könnten in Zukunft Materialmodelle zur Verfügung stehen, die mit einem geringen Versuchsumfang eine akkurate Vorhersage der Festigkeitsentwicklung und des Verformungsverhaltens erlauben und damit eine wichtige Grundlage für die Planung anspruchsvoller Bauwerke im Bezug auf die Spannungsentwicklung und Rissentstehung im jungen Alter bilden.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der vorgestellten Untersuchungen im Rahmen des Projekts NO 886/1-1.

Literatur

[1] Anders, I., Müller, H. S.: *Material Law on the Time-dependent Stress-strain Behavior of Young Concretes.* Proc., Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete (CONCREEP-9), ASCE, Reston, VA, 467-474, 2013

[2] Atrushi, D.: *Tensile and Compressive Creep of Early Age Concrete: Testing and Modelling,* Doctoral Thesis, The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2003

[3] Boley, A., Weiner, J. H.: *Theory of thermal stresses.* Dover Publications, New York, 1997

[4] Briffaut, M., Benboudjema, F., Torrenti, J. M., Nahas, G.: *Concrete early age basic creep: Experiments and test of rheological modelling approaches.* Construction and Building Materials, 36, 373-380, 2012

[5] *fib Model Code for Concrete Structures 2010*, Ernst & Sohn, 2013

[6] Findley, W. N., Lai, J. S. and Onaran, K: *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials.* Dover Publications, New York, 1997

[7] Freiesleben Hansen, P.; Pedersen, E. J.: *Måleinstrument til kontrol af betons hærdning.* Nordisk Betong, 1, 21-25, 1977

[8] Gutsch, A.-W.: *Properties of early age concrete - Experiments and modelling.* Materials and Structures, 35(2), 76-79, 2002

[9] Laube, M.: *Werkstoffmodell zur Berechnung von Temperaturspannungen in massigen Betonbauteilen im jungen Alter,* Dissertation, TU Braunschweig, 1990

[10] Schutter, Geert de: *Degree of hydration based Kelvin model for the basic creep of early age concrete.* Materials and Structures, 32(4), 1999

[11] Shampine, L. F., Reichelt, M. W.: *The MATLAB ode suite.* SIAM Journal on Scientific Computing, 18(1), 1-22, 1997

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Wibke Hermerschmidt w.hermerschmidt@ibmb.tu-bs.de
Technische Universität Braunschweig
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz
Beethovenstr. 52

38106 Braunschweig

Remus, R., Rößler, C., Orben, J., Ludwig, H.-M.

Powerultraschall zur Steigerung der Betonfrühfestigkeiten

1.Einleitung

Die Anforderungen an Bauteile aus Beton und damit an die Betonproduktion steigen stetig. Im Fokus stehen hierbei vor allem die Verarbeitbarkeit (u.a. Fließfähigkeit), die Festigkeitsentwicklung und die Dauerhaftigkeit der Betone. Daneben spielt auch die energie- und ressourcenschonende Herstellung von Beton eine zunehmende Rolle. Während Betone ständig weiterentwickelt und optimiert werden, ist der Weiterentwicklung der Betonherstellung lange Zeit nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden. Ein aktuelles Forschungs- und Entwicklungsziel der Betonfertigteilindustrie ist es, die Frühfestigkeiten der Betone zu erhöhen, um die Betonfertigteile schneller entschalen, abheben und transportieren zu können. Derzeit wird der Beton i.d.R. warmbehandelt, um die Frühfestigkeitsentwicklung zu steuern. Dies ist einerseits ein wenig effizienter und bei der Entwicklung der Energiepreise zunehmend auch teurer Weg, um die Betonfrühfestigkeit zu steigern. Andererseits birgt eine zu hohe Warmbehandlungstemperatur auch immer ein Risiko für die Dauerhaftigkeit der Betone durch eine verspätete Ettringitbildung [1]. Die partielle oder vollständige Substitution der Warmbehandlung ist somit eine weitere Zielstellung der Fertigteilhersteller. Bezüglich einer Beschleunigung der Festigkeitsentwicklung auf chemischem Wege standen lange Zeit nur Beschleuniger zur Verfügung, die hinsichtlich der Bewehrungskorrosion als kritisch einzuschätzen waren. Neuere Entwicklungen im Bereich der Schnellzemente und der Betonzusatzmittel basieren nun auf Stoffen ohne korrosionsfördernde Wirkung, die in der Lage sind, Hydratationsvorgänge des Portlandzementklinkers effektiv zu beschleunigen [2]. Daneben gab es immer wieder auch Überlegungen Erstarrungs- und Erhärtungsvorgänge durch physikalische Methoden zu beschleunigen. Dabei stand insbesondere der Ultraschall im Mittelpunkt entsprechender Überlegungen.

Neben verschiedenen Anwendungen im alltäglichen Leben kommt Ultraschall bereits heute auch in der Industrie zum Einsatz. Der Bereich der Sonochemie beschäftigt sich mit der Anwendung von Ultraschall(-wellen) auf chemische Systeme und gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Die Sonochemie beruht auf dem Effekt der akustischen Kavitation. Ein Zusammenfassung des aktuellen Stands der Technik wurde unter anderem in [3] vorgenommen. Weitere wesentliche Untersuchungen wurden in [4], [5], [6] angestellt.

In Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von Powerultraschall (PUS) auf Zementleim konnte eine Verbesserung des Fließ- und Erstarrungsverhalten [7] bzw. die Beschleunigung der Festigkeitsentwicklung [8], [9], [10] bereits nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen von Peters et al. in [9], [11] zeigen, dass die heterogene Keimbildung von C-S-H-Phasen durch den Eintrag von PUS beschleunigt wird.

Das im Projekt angestrebte Ziel der Anwendung von PUS im Beton ist die Substitution eines CEM I 52,5 R durch einen CEM I 42,5 R bei vergleichbarer Festigkeitsentwicklung sowie der teilweise oder gänzliche Ersatz der Warmbehandlung von Beton. Der Fokus des vorliegenden Beitrages wird somit auf dem Einsatz der PUS-Technik in Fertigteilbetonen gelegt. Dazu wurden Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschallparametern, wie Amplitude und spezifischer Leistungseintrag, und Anlagenparametern, wie Reihen- oder Parallelschaltung und Art des Ultraschallhorns (Sonotrode) durchgeführt.

2. Versuchsdurchführung

Ziel der Untersuchungen ist die Steigerung des Festigkeitsniveaus eines Fertigteilbetons mit CEM I 42,5 R auf das eines Fertigteilbetons mit einem CEM I 52,5 R durch die Anwendung von PUS. Aufgrund des Größtkorndurchmessers (16mm) und der Anlagenspezifika wurde von einer Beschallung des gesamten Frischbetons abgesehen und stattdessen die Suspensionsmischtechnik angewendet. In den hier aufgeführten Untersuchungsergebnissen wurde ausschließlich eine Zement- Wasser- Suspension beschallt. Nach der PUS-Behandlung wurde der Zementleim mit der Gesteinskörnung und dem Fließmittel gemischt, um Untersuchungen am Frisch- und Festbeton durchzuführen.

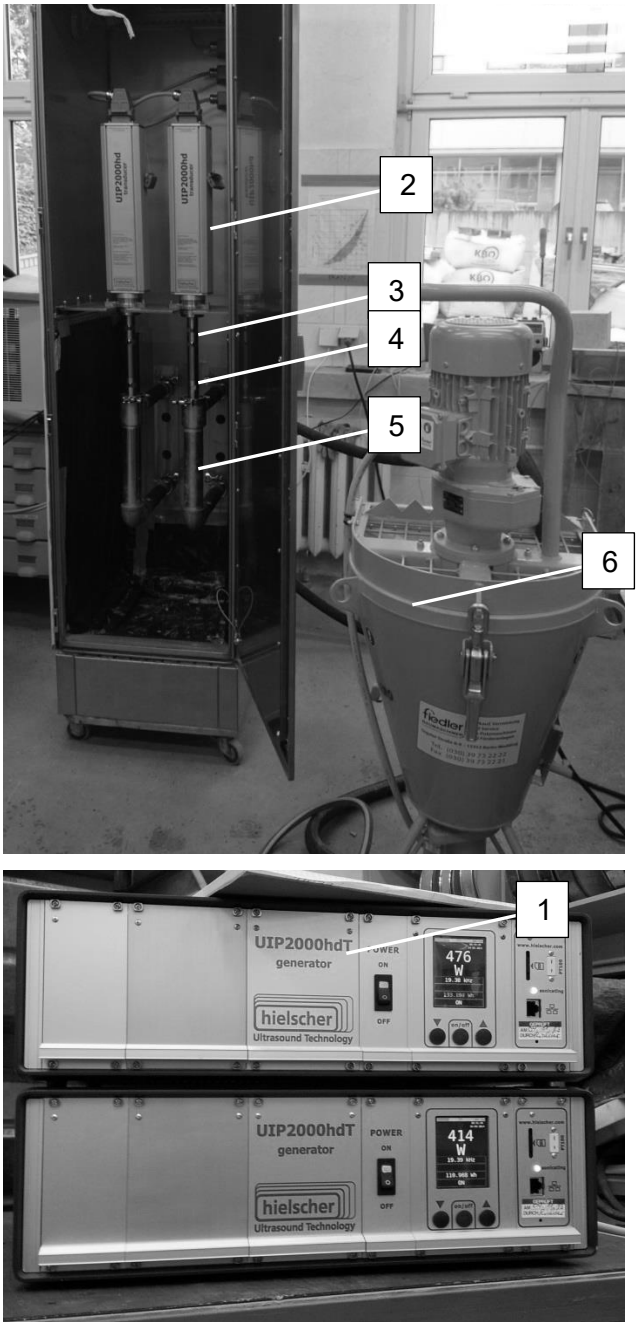


Abb.1: PUS-Prozessor mit Pumpe (oben) US- Generatoren/ Steuerung (unten)

2.1. Ultraschallprozessor

Die Beschallung der Zementleimsuspension erfolgte mit Ultraschallprozessoren UIP2000hdT der Firma Hielscher Ultrasonics mit je 2000W effektiver Abgabeleistung. Die Arbeitsfrequenz liegt zwischen 19 – 20 kHz. Ein Ultraschallprozessor (siehe Abb.1) setzt sich aus einem Generator (1), der elektrischen Komponente, und einem Schallwandler (2), der elektromechanischen Komponente, zusammen. Am Schallwandler werden Booster (3) angebracht, die zur Verstärkung oder Verringerung der mechanischen Amplitude des Ultraschallhorns (Sonotrode) (4) dienen. Die Sonotrode emittiert die Schwingungen in der Durchflusszelle (5) in das zu beschallende Medium.

Für die Versuche standen 2 Ultraschallprozessoren zur Verfügung, die miteinander verbunden wurden. Das Medium wurde über eine Mischpumpe (6) (Fa. PFT) im Kreislauf gepumpt. In der Durchflußzelle passiert das Medium die Sonotrode, wobei die PUS- Behandlung durchgeführt wird. Da zwei Ultraschallprozessoren verwendet wurden konnte der Durchfluss entweder in Parallel- oder in Reihenschaltung realisiert werden. Weiterhin kann die PUS- Behandlung des Mediums alternativ mit einmaligen Durchfluss (single-pass) oder im Kreislaufbetrieb (das Medium passiert

Durchflusszellen mehrmals) erfolgen. Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Reihenschaltung im Kreislaufbetrieb.

2.2. Ausgangsstoffe

Für die Herstellung der Zementleimsuspensionen wurden zwei Portlandzemente, ein CEM I 42,5 R (CEM42) sowie als Referenz ein CEM I 52,5 R (CEM52) nach DIN EN 197-1, mit gleicher Klinkerbasis verwendet. Die chemische Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Tab.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente in M.-% und spez. Oberfläche

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O (ges)	Na_2O (ges)	SO_3	CaOfr	LOI
CEM42	21,6	4,6	2,3	63,4	1,5	0,17	1,32	0,29	3,1	1,36	2,2
CEM52	21,9	4,1	2,6	63,6	1,3	0,15	0,83	0,19	2,7	1,31	2,3

	Spez. Oberfläche (Blaine) [cm²/g]
CEM42	4770
CEM52	5870

Für die Betonversuche kam zusätzlich Gesteinskörnung 0 – 16 mm nach DIN EN 12620 (0/2 Rheinsand, 2/8 Rheinkies, 8/16 Rheinkies) zu Einsatz sowie ein Fließmittel auf Naphtalinsulfonatbasis. Die Betonrezepturen und die Festigkeitsentwicklungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tab.2: Betonrezeptur CEM I 42,5 R (Ref 42,5) sowie CEM I 52,5 R (Ref 52,5), w/z = 0,47

Ausgangsstoff	Ref 42,5	Ref 52,5	Druckfestigkeit	Ref 42,5	Ref 52,5
	[kg/m³]		Betonalter	[N/mm²]	
Zement	330		8h	0,3	1,3
Wasser	154		12h	2,5	7,0
Fließmittel	1,12 M.-% v.Z.	1,25 M.-% v.Z	24h	24,5	26,9
Sand 0/2	663		48h	44,7	40,6
Kies 2/8	473		7d	58,3	57,5
Kies 8/16	757		28d	74,7	77,0

2.3. Untersuchungsmethoden

Der Erstarrungsbeginn wurde in Anlehnung an DIN EN 196-3 mit einem automatischen Vicat- Gerät (Vicatronic MA-E044, ATH, Österreich) gemessen. Abweichend von der Norm wurde der Zementleim im w/z- Verhältnis des Betons hydratisiert (0,47). Die Messung des Erstarrungsbeginns gibt Aufschluss darüber, wie stark die verschiedenen Ultraschallparameter (Amplitude, spez. Energieeintrag) im Vergleich zur Referenz den Zeitraum zwischen Wasserzugabe und Erstarren des Zementleims verkürzen. Um den Einfluss von Powerultraschall sowie einer Wärmebehandlung im Vergleich zur Referenz auf den Hydratationsverlauf zu untersuchen, wurden Temperaturmessungen des Zementleims angestellt. Die Messung der Wärmefreisetzung erfolgte unter teiladiabatischen Bedingungen bei einer Temperatur von 20°C.

Für die Betonuntersuchungen wurde 50 Minuten nach Wasserzugabe der Zementleim mit der Gesteinskörnung, dem Saugwasser und dem Fließmittel vermischt. Der

Zeitraum zwischen dem Mischen von Zement und Wasser sowie der Betonherstellung ergibt sich aus der maximalen Dauer der Ultraschallanwendung. Die Dauer der Ultraschallanwendung variiert von wenigen Minuten bis zu 30 min. Diese für die Praxis irrelevanten Beschallzeiten wurden gewählt, um auch die Auswirkungen der kleineren Amplituden (z.B.: 19 µm) bei ausreichenden Energieeintrag untersuchen zu können. Die Prüfung des Ausbreitmaßes nach DIN EN 12350-5 erfolgte 55 Minuten nach Wasserzugabe für alle Betone. Die Druckfestigkeiten nach 8, 10, 12, 14, 24, 48 Stunden sowie 7 und 28 Tage wurden nach DIN EN 12390-3 an Würfeln der Kantenlänge von 10 cm bestimmt. Durch die Anwendung von PUS wurde der Zementleim teilweise stark erwärmt (auf maximal 47 °C, d.h, etwa 20 °C höher als der unbeschallte Zementleim). Um auszuschließen, dass die beobachteten Effekte ausschließlich auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen sind, wurden zusätzlich Versuche mit temperierten Zementleim und Betonen durchgeführt. Der Zementleim wurde dazu mit einem Heizstab innerhalb von 10 Minuten auf 41 °C erwärmt.

Um einen Vergleich von PUS Betonen mit warmbehandelten Betonen anstellen zu können, wurde die gleiche Betonrezeptur im Wilhelm Dyckerhoff Institut (WDI) analog zum FIB hergestellt und einer Warmbehandlung zugeführt. Das Regime wurde dabei folgendermaßen gewählt:

- 30 Minuten nach Wasserzugabe Warmbehandlung für 4 Stunden
- Warmbehandlung bei 30°C und 40°C (Probenbezeichnung z.B.: WB 30°C WDI)

3. Ergebnisse und Diskussion

In der ersten Phase der Untersuchungen wurden die Anlagenparameter optimiert. Die stärkste Beschleunigung der Druckfestigkeitsentwicklung erfolgte bei Betrieb der PUS Prozessoren in Reihenschaltung und bei Verwendung eines Ultraschallhorns (Cascatrode) mit einer Stirnfläche von 32 cm². Der PUS-Leistungseintrag hängt von der Stirnfläche des Horns, dem Druck, der gewählten Amplitude und dem Medium ab. Bei Umgebungsdruck konnte mit der Cascatrode der höchste Leistungseintrag erreicht werden. Ein geringerer Leistungseintrag führt zu längeren Beschallzeiten, was für eine optimierte Betonproduktion nachteilig ist.

In der zweiten Phase wurden zur Steigerung der Frühdruckfestigkeiten die Ultraschallparameter Amplitude und spezifischer Energieeintrag variiert. Als Referenz dienten konventionell hergestellte Betone sowie im Suspensionsmischverfahren hergestellte Betone (jeweils mit einem CEM I 42,5 R bzw. CEM I 52,5 R). Im Folgenden wird sich auf die Diskussion der Suspensionsbetone (Ref42,5 und Ref52,5) mit und ohne PUS konzentriert.

Es wurden 3 verschiedene Amplituden (19, 31 und 43 µm) sowie 3 spezifische Energieeinträge (50, 75 und 100 Ws/ml) betrachtet. Die Probenbezeichnung im Folgenden setzt sich aus der Amplitude und dem Energieeintrag zusammen. So zum Beispiel „PUS19/50“ für ein PUS- Regime mit einer 19 µm Amplitude sowie 50 Ws/ml Energieeintrag. Durch die verschiedenen Amplituden unterschied sich der Leistungseintrag z.T. erheblich, was zu sehr unterschiedlichen Beschallzeiten führte (zwischen 6 … 30 Minuten).

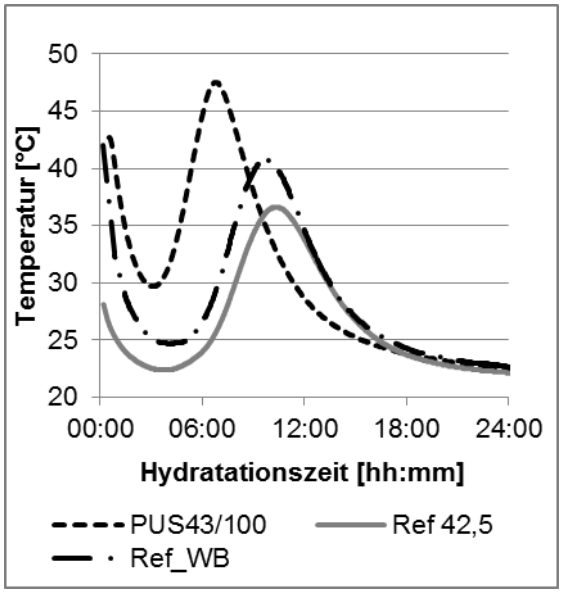


Abb. 2a: Temperaturentwicklung des Zementleims Vergleich mit und ohne PUS

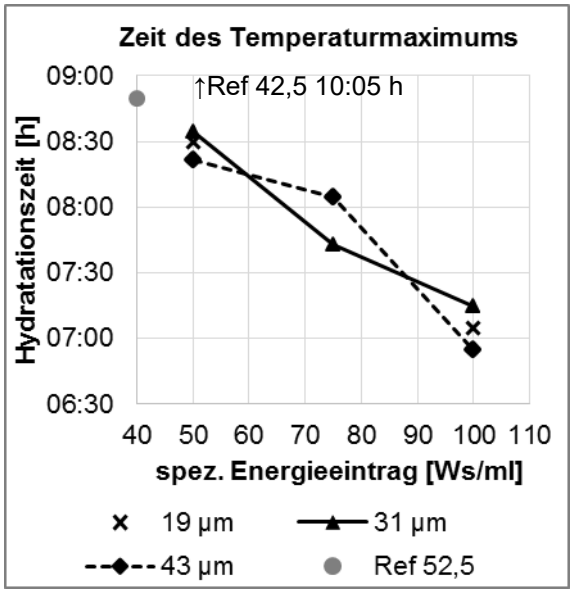


Abb. 2b: Vergleich der Zeitpunkte des Temperaturmaximums

In der kontinuierlichen Messung der Temperatur des Zementleims zeigte sich deutlich der Einfluss einer PUS Behandlung im Vergleich zur Referenz. In Abbildung 2a ist die Temperaturentwicklung der Referenz (Ref42,5) im Vergleich zur wärmebehandelten (Ref_WB) und zur beschallten Probe (PUS43/100) zu sehen. Bei Vergleich der Zeitpunkte des Temperaturmaximums zeigt sich, dass die wärmebehandelte Probe gegenüber der Referenz ein um 20 Minuten früheres Maximum aufweist (10:05 h zu 09:42 h). Die beschallte Probe hat das Temperaturmaximum bereits nach 06:53 h erreicht, was einer Verkürzung von über 3 Stunden entspricht. Der Vergleich der wärmebehandelten sowie der beschallten Probe zeigt, dass trotz ähnlicher Ausgangstemperatur (Ref_WB circa 42°C und PUS43/100 circa 45°C) bei der beschallten Probe eine deutlich kürzere Ruheperiode auftritt und die darauffolgende C-S-H-Bildungsperiode ein höheres Maximum aufweist.

In Abbildung 2b sind die Zeitpunkte der Temperaturmaxima für die beschallten Proben in Abhängigkeit der eingetragenen Energie dargestellt. Zusätzlich ist die Referenzprobe mit einem CEM I 52,5 R, deren Temperaturmaximum bei 08:50 h liegt, dargestellt. Damit zeigt der CEM I 52,5 R gegenüber der Referenz CEM I 42,5 R eine Beschleunigung von 01:15 h. Bei den beschallten Proben zeigt sich, dass alle untersuchten Varianten des CEM I 42,5 R das Temperaturmaximum vor der Referenz mit CEM I 52,5 R erreichen. In Abhängigkeit des

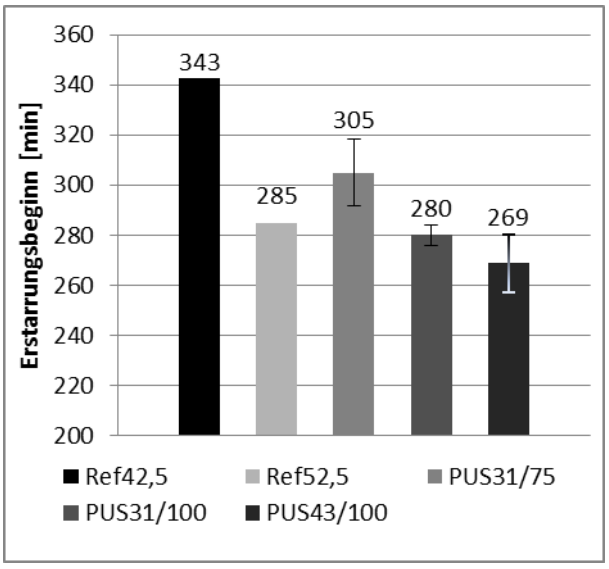


Abb.3: Erstarrungsbeginn des beschallten und unbeschallten Zementleims (w/z = 0,47)

Energieeintrages lässt sich eine deutliche Verkürzung des Zeitraums bis zum Temperaturmaximum erkennen, wobei die Unterschiede zwischen den verschiedenen Amplituden nicht sehr groß sind (zwischen 10…20 Minuten). Die kürzeste Zeitspanne bis zum Temperaturmaximum tritt bei der größten Amplitude von 43 µm und 100 Ws/ml Energieeintrag auf. Die Unterschiede zu den Amplituden 31 und 19 µm sind jedoch sehr gering.

Die Messungen des Erstarrungsbeginns (Abbildung 3) zeigen ähnliche Abhängigkeiten von den Ultraschallparametern. Im Vergleich zur Referenz Ref42,5 kann der Erstarrungsbeginn für die verschiedenen Ultraschallparameter unterschiedlich stark verkürzt werden. Die Varianten PUS19/100 und PUS43/100 zeigten mit einem Δt von 70 Minuten (Verkürzung der Erstarrungszeit von rund 21%) den stärksten Effekt.

Bei der Messung des Ausbreitmaßes am Beton konnte im Vergleich zur Referenz kein geändertes Ausbreitmaß festgestellt werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen von Peters in [9], bei denen ebenfalls keine wesentlichen Änderungen des Ausbreitmaßes am beschallten Zementleim nachgewiesen werden konnten.

Tab. 3: Ausbreitmaß am Beton mit und ohne PUS

Versuch	Ref42,5	Ref52,5	PUS19/100	PUS31/100	PUS43/100
Ausbreitmaß [mm]	480	460	470	430	420

Der für die Produktion von Betonfertigteilen wesentliche Parameter ist die Druckfestigkeit bzw. die Druckfestigkeitsentwicklung im frühen Stadium (< 24 h). Wie weiter oben erwähnt, ist das im Projekt angestrebte Ziel der Anwendung von PUS im Beton die Substitution eines CEM I 52,5 durch einen CEM I 42,5 bei gleicher Festigkeitsentwicklung sowie der teilweise oder gänzliche Ersatz der Warmbehandlung von Beton. Wie in Abbildung 4a exemplarisch dargestellt, konnte mit den gewählten Ultraschallparametern (43µm, 100 Ws/ml Zementleim ≙ 9.2 kWh/m³ Beton) eine signifikante Beschleunigung (t- Verteilung) der Betondruckfestigkeitsentwicklung gegenüber der Referenz mit CEM I 42,5 R erreicht werden. Die Druckfestigkeits-

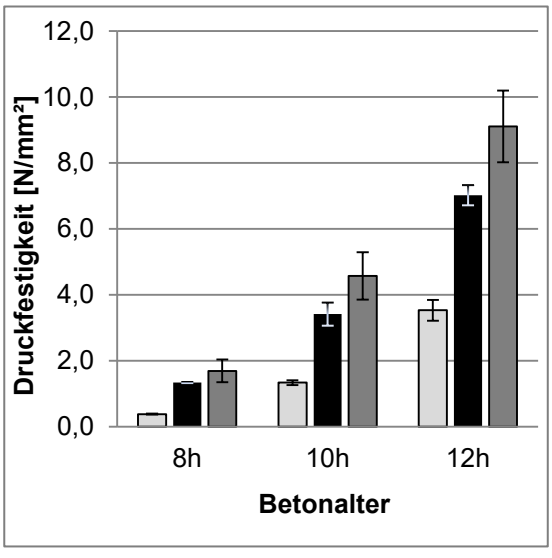


Abb. 4a: Vergleich Druckfestigkeiten nach 8h, 10h, 12h

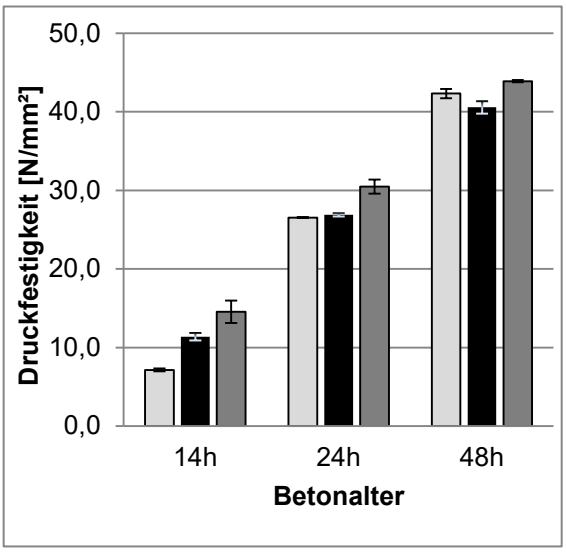


Abb. 4b: Vergleich Druckfestigkeiten nach 14h, 24h, 48h

steigerung zu den Prüfterminen gegenüber der Ref 42,5 ist bis 12 h am stärksten ausgeprägt. Zu den folgenden Prüfterminen (14, 24, 48h) geht die Beschleunigung gegenüber der Referenz wieder zurück. Nach 48h Erhärtungszeit ist keine Druckfestigkeitssteigerung gegenüber der Referenz mehr feststellbar (siehe Abbildung 4b). Nach 28 Tagen liegen die Druckfestigkeiten gegenüber der unbeschallten Referenz zwischen 93 – 98%. Verglichen mit dem Referenzbeton mit CEM I 52,5 R weist die PUS Probe in den ersten 12 Stunden z.T. deutlich höhere Druckfestigkeiten auf. Das bedeutet, dass das eingangs erwähnte Ziel, die Minderung der Zementfestigkeitsklasse bei gleichen Anfangsdruckfestigkeiten, nicht nur erreicht, sondern überschritten wurde.

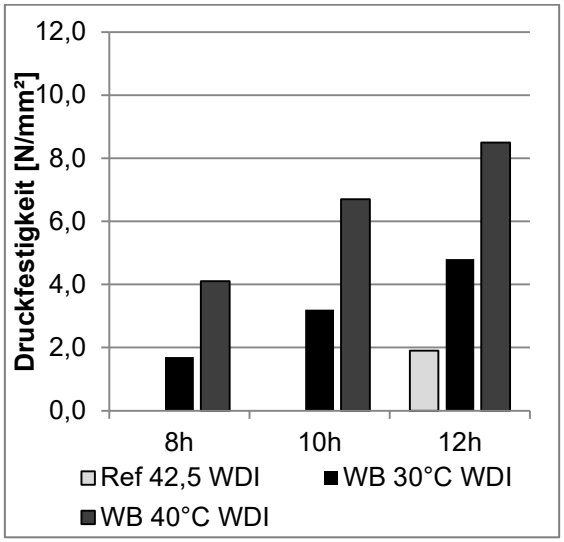


Abb. 5a: Druckfestigkeiten Warmbehandlung, Betonalter 8h – 12h

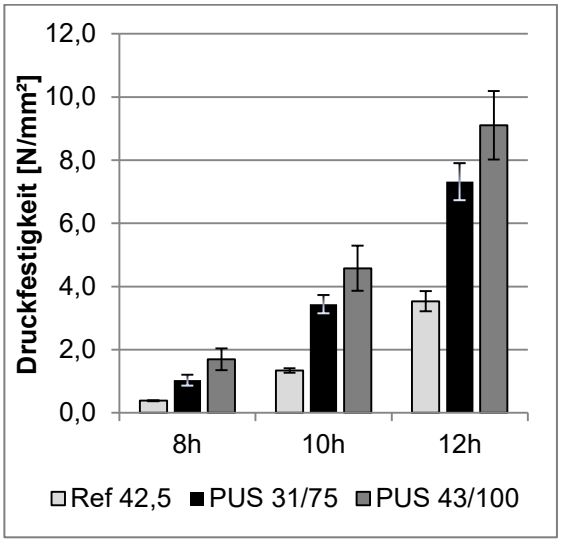


Abb. 5b: Druckfestigkeiten Powerultraschall, Betonalter 8h – 12h

Eine weitere Zielstellung war zu bewerten, ob PUS die Möglichkeit einer Substitution bzw. Teilsubstitution der Warmbehandlung im Fertigteilwerk bietet. Dazu wurden im Wilhelm Dyckerhoff Institut vergleichende Versuche durchgeführt, die eine realitätsnahe Warmbehandlung im Fertigteilwerk nachstellen sollten. In Abbildung 5a und 5b sind warmbehandelte sowie beschallte Betone gegenübergestellt. In Abbildung 5a ist die Zunahme der Druckfestigkeit zwischen 8 und 12 Stunden zu sehen. Verglichen mit den Druckfestigkeiten der PUS Proben (Abbildung 5b) ist gut zu erkennen, dass die moderate Warmbehandlung durch Anwendung von Powerultraschall mit der gewählten Konfiguration vollständig ersetzt werden kann.

4. Zusammenfassung

Die Beschleunigung der Betonerhärtung mittels Powerultraschall ist ein noch junges Verfahren, welches jedoch enormes Potenzial für die moderne Betontechnologie bietet. Im vorliegenden Beitrag konnte anhand der Temperaturentwicklung, des Erstarrungsverhaltens sowie der Druckfestigkeitsentwicklung deutlich gezeigt werden, dass die Anwendung von PUS die Zementhydratation im Beton beschleunigt. Die wesentliche Zielstellung, die Festigkeitsklasse des eingesetzten Zementes bei vergleichbarer Frühfestigkeitsentwicklung im Beton reduzieren zu können, wurde erreicht. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass eine moderate Warmbehandlung des Betons durch Powerultraschall ersetzt werden kann. Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit der beschallten Betone und zur Beschleunigung von Kompositzementen werden im kommenden Projektabschnitt durchgeführt.

Danksagung

Diese Arbeit wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter der Fördernummer LU 1652/11-1 finanziert.

Literaturverzeichnis

[1] LUDWIG, H.-M.: Treibender Betonangriff. In: Müller, H. S., Nolting, U., Haist, M. (Hrsg.): *Schutz und Widerstand durch Betonbauwerke bei chemischem Angriff* : *8. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung*. Karlsruhe : KIT Scientific Publishing, 2011, S. 11–17

[2] LUDWIG, H.-M. ; DRESSEL, D. ; PETERS, S.: *State-of-the-art acceleration technologies for precast concretes*. In: *Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Plant and Precast Technology* 77 (2011), Nr. 2, S. 24–25

[3] SANDER, J. R. G. ; ZEIGER, B. W. ; SUSLICK, K. S.: *Sonocrystallization and sonofragmentation*. In: *Ultrasonics sonochemistry* 21 (2014), Nr. 6, S. 1908–1915

[4] SUSLICK, K. S. ; PRICE, G. J.: *Applications of ultrasound to materials chemistry*. In: *Annual Review of Materials Science* 29 (1999), S. 295–326

[5] LUQUE DE CASTRO, M. D., PRIEGO-CAPOTE, F.: *Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization)*. In: *Ultrasonics sonochemistry* 14 (2007), Nr. 6, S. 717–724

[6] LI, H. ; WANG, J. ; BAO, Y. ; GUO, Z. ; ZHANG, M.: *Rapid sonocrystallization in the salting-out process*. In: *Journal of Crystal Growth* 247 (2003), 1-2, S. 192–198

[7] RÖßLER, C.: Einfluss von Power-Ultraschall auf das Fließverhalten- und Erstarrungverhalten von Zementsuspensionen. In: *Ibausil, 17. Internationale Baustofftagung*. Weimar : Bauhaus-Univ, 2009

[8] PETERS, S., RÖßLER, C., LUDWIG, H.-M.: Power Ultrasound - Capability of application in mortar. In: *Ibausil, 18. Internationale Baustofftagung*. Weimar : Bauhaus-Univ, 2012

[9] PETERS, S.: *The influence of power ultrasound on the setting and strength development of cement suspensions*. Weimar, Bauhaus- Universität, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. eingereichte Dissertation

[10] RÖßLER, C., PETERS, S., LUDWIG, H.-M.: Power ultrasound: An effective method to accelerate strength and early strength development of concrete. In: *Proceedings* : *Madrid 2011 ; XIII ICCC, International Congress on the Chemistry of Cement*.

[11] PETERS, S., KRAUS, M., RÖßLER, C., LUDWIG, H.-M.: Influence of power ultrasound on fluidity and microstructure of cement suspensions. In: *Proceedings* : *Madrid 2011 ; XIII ICCC, International Congress on the Chemistry of Cement*.

Ansprechpartner:

M.Sc. Ricardo Remus ricardo.remus@uni-weimar.de

Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Lowke D., Weger D., Henke K., Talke D., Winter S., Gehlen C.

3D-Drucken von Betonbauteilen durch selektives Binden mit calciumsilikatbasierten Zementen – Erste Ergebnisse zu betontechnologischen und verfahrenstechnischen Einflüssen

1. Problemstellung

Unter anderem mit Hilfe der Bionik versucht die moderne Architektur im Betonbau immer leichtere und materialsparende Konstruktionen zu verwirklichen. Bionisch optimierte Bauteile zeichnen sich durch ihre meist einzigartige sowie individuell an den Kraftfluss angepasste Formgebung aus und sind mit herkömmlichen Fertigungsverfahren (z.B. Schalungen) nur mit großem ökonomischem Aufwand herzustellen. Eine alternative und vielversprechende Fertigungsmethode ist die additive Fertigung.

Additive Fertigungsverfahren, allgemein auch als „3D-Drucken“ bekannt, ermöglichen Elemente mit weitaus größerer geometrischer Freiheit. Da sich der Baubereich vor allem durch seine Unikatfertigung auszeichnet, ist er für additive Fertigungsverfahren prädestiniert. Anstatt bisherigen Zwängen durch herkömmliche Fertigungsverfahren folgen zu müssen, kann die Form der Nutzung, der Bauphysik und dem Tragwerk angepasst werden. Die Anpassung an Bestandssituationen wird ebenfalls erleichtert. Über geometrische Differenzierung im Bauteilinneren kann z.B. Haustechnik im Bauteil integriert oder eine funktionale Gradierung realisiert werden.

Während additive Fertigungsverfahren heute in vielen Bereichen der Produktion zum Stand der Technik gezählt werden können, wurde ihr Einsatz im Bauwesen bislang nur in wenigen Pilotprojekten und Forschungsarbeiten thematisiert. Die Anwendung im Bauwerksmaßstab geht mit einer Reihe von Hindernissen einher. Zum einen können die gegenwärtig verfügbaren Werkstoffe noch nicht alle nötigen Anforderungen erfüllen, zum anderen können ausgedehnte Konstruktionen nur mit sehr großem Zeitaufwand, begrenzter Größe und Auflösung hergestellt werden. Bisherige Einsatzgebiete konzentrierten sich vermehrt auf extrudierende Fertigungsverfahren, die zwar Bauteile in größerem Maßstab erzeugen können, aber nur in limitierten Geometrien. Überhänge oder anderen komplexere Bauteilformen können nur mit sehr großem Aufwand produziert werden.

Ziel eines aktuell an der TU München bearbeiteten Forschungsvorhabens im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Leicht Bauen mit Beton“ ist es, einen neuen Weg für den Einsatz der additiven Fertigungsverfahren beim Bauen mit Beton zu zeigen. Hierbei sollen insbesondere die Grundlagen für ein Verfahren zur Herstellung von frei geformten Betonbauteilen und die dafür geeigneten Werkstoffe geschaffen werden. Anders als bei Extrusionstechniken handelt es sich bei dem im Rahmen des Forschungsvorhabens thematisierten Fertigungsverfahren „Selektives Binden“ um ein Verfahren, bei dem in einem ersten Schritt dünne Schichten eines schüttbaren Materials ausgebracht werden, welche anschließend durch lokales Einbringen eines fließfähigen Materials selektiv gebunden werden. So entsteht schließlich Schicht für Schicht der zuvor am Computer modellierte Festkörper.

2. Stand der Technik und Forschung
2.1. Additive Fertigungsverfahren

Additive Fertigung bezeichnet eine Gruppe von Verfahren, die es ermöglichen, freigeformte Festkörper auf Basis eines Computermodells automatisch zu fertigen. Bei allen Verfahren der additiven Fertigung werden kleine Volumina eines formbaren Ausgangsmaterials nach und nach selektiv verfestigt und miteinander verbunden. So entsteht in der Regel Schicht für Schicht („Schichtbauverfahren“, Abb.1) der am Computer modellierte Festkörper. Der große Vorteil besteht darin, dass im Gegensatz zu anderen Verfahren keine speziellen Werkzeuge für die Herstellung unterschiedlich geformter Werkstücke benötigt werden. Dadurch kann die Abhängigkeit der Produktionskosten sowohl von der Stückzahl als auch von der Bauteilkomplexität weitgehend entkoppelt werden [7]. Daher haben additive Fertigungsverfahren immer dann einen Vorteil gegenüber den herkömmlichen Verfahren, wenn Werkstücke hoher Komplexität in kleinen Stückzahlen gefertigt werden, was im Bauwesen sehr oft der Fall ist.

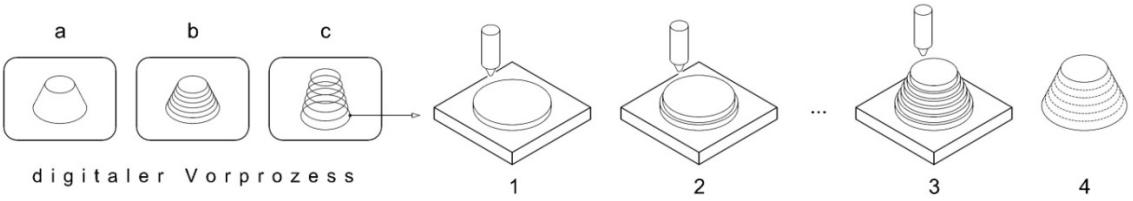


Abb.1: Verfahrensschritte additiver Schichtbauverfahren: digitales Modell des Festkörpers (a), virtuelle Aufteilung des Objektes in Schichten gleicher Stärke („slicing“) (b), Ableitung ebener Geometrien aus den Schichtvolumina und Übergabe der einzelnen Schichtinformationen an die Maschine (c), Fertigung der ersten Schicht (1), Fertigung der zweiten Schicht (2), Fertigung der letzten Schicht (3), fertiger Festkörper nach evtl. Nachbearbeitung (4), Grafik: K. Henke [2]

2.2. Additive Fertigung im Bauwesen

Erste Forschungsarbeiten zeigten die grundsätzliche Machbarkeit sowie das große Potential der additiven Fertigung im Bauwesen. Die bisher vorgestellten Verfahren weisen jedoch Nachteile hinsichtlich der geometrischen Freiheit oder der Werkstoffeigenschaften auf.

Einen ersten Vorschlag machte Pegna [6]. Das Verfahren sieht vor, Sand in einer dünnen Schicht auszubringen, lokal mit Zement zu beaufschlagen und anschließend das Gemisch mit Dampf auszuhärten. Anschließend werden in gleicher Weise weitere Schichten aufgebracht und so ein Bauteil aus Beton von definierter Geometrie geformt.

D-Shape [1] ist ein 3D-Druckprozess, bei dem Sand in Schichten von 5-10 mm Stärke mit Epoxidharz, Polyurethan oder Magnesitzement selektiv zu einem marmorähnlichen Material verfestigt wird. Die Grundfläche des Bauraums beträgt aktuell 6 x 6 m. Nachteil des D-Shape-Verfahrens ist jedoch ein geringer E-Modul bei Verwendung der polymeren Bindemittel bzw. die geringe Wasserbeständigkeit des mit Magnesitzement gebundenen Baustoffs, was einer Verwendung des Verfahrens in vielen Bereichen des Bauwesens entgegensteht.

Das Contour Crafting [3] verwendet ein Extrusionsverfahren, bei dem mittels steuerbarer Düsen ein Strang aus Zementmörtel oder Lehm ausgebracht wird. Aus diesem Strang werden Schicht für Schicht als eine Art verlorene Schalung die Begrenzungsflä-

chen von Wandbauteilen geformt. Der Zwischenraum wird entweder ebenfalls durch Extrusion oder in einem zweiten Schritt durch Vergießen mit Mörtel gefüllt.

Concrete Printing [5] ist ebenfalls ein Extrusionsverfahren für Betonmörtel. Im Unterschied zum Contour Crafting zielt das Concrete Printing auf eine größere geometrische Freiheit und höhere Auflösungen [4].

3. Untersuchungen und Materialien
3.1. Verfahrensbeschreibung

Im aktuell an der TU München bearbeiteten Forschungsvorhaben sollen die Grundlagen für das additive Fertigungsverfahren „Selektives Binden“ und die dafür geeigneten Werkstoffe geschaffen werden.

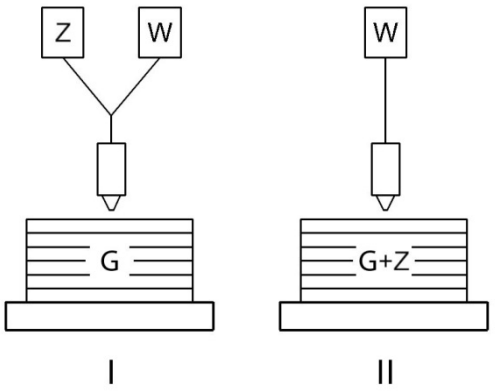


Abb.2: Verfahrensvarianten Selektives Binden: I: Nassdrucken; II: Selektive Aktivierung; (Z) Zement, (W) Wasser, (G) Gesteinskörnung, Grafik: K. Henke [2]

Abb.3: 3D-Druckportal

Das „Selektive Binden“ kann in zwei Unterarten aufgeteilt werden. Im Verfahren „Nassdrucken“ werden dünne Schichten aus einem Gesteinskörnungsgemisch ausgebracht und durch das lokale Aufbringen von Zementleim selektiv verfestigt. Bei der „Selektiven Aktivierung“ wird durch das lokale Aufsprühen von Wasser auf ein Gemisch aus Gesteinskörnung und Zement eine selektive Verfestigung (Abb.2) erreicht.

Beide Verfahren arbeiten im „Schichtbauverfahren“ (siehe Abb.1). Umgesetzt wird diese Vorgehensweise mit einem selbstkonzipierten, halbautomatischen 3D-Druck-Portal (Abb.3). Das schüttbare Material wird auf einer Plattform aufgebracht, die zuvor um die gewünschte Schichtstärke des Materials abgesenkt wurde (Abb.4-1). Um die geplante Probekörpergeometrie zu erzeugen, wird im nächsten Schritt eine Schablone mit den Umrissen des zu erstellenden Objektes aufgelegt und das fließfähige Material automatisiert, durch einen Computer gesteuert, aufgetragen (Abb.4-2). Zukünftig soll die Verfahrenstechnik so weit optimiert werden, dass keine Schablonen mehr nötig sind. Um jedoch die betontechnologischen Parameter isoliert, mit einer eng begrenzten Anzahl verfahrenstechnischer Einflussgrößen untersuchen zu können, wird aktuell noch nicht auf die Schablonen verzichtet. So wird Schicht für Schicht der Probeköper erstellt (Abb.4-3 und 4-4). Sobald die letzte Schicht des Probekörpers aufgetragen wurde, wird

die Plattform nach oben gefahren und der Probeköper durch entfernen des nicht verfestigten Materials freigelegt (Abb.4-5).

Im Beitrag werden erste Ergebnisse zum Verfahren „Selektive Aktivierung“ dargestellt. Für die Untersuchungen wurden mit dem 3D-Druckportal Prismen mit den Abmessungen l/b/h = 160/40/40 mm gefertigt.

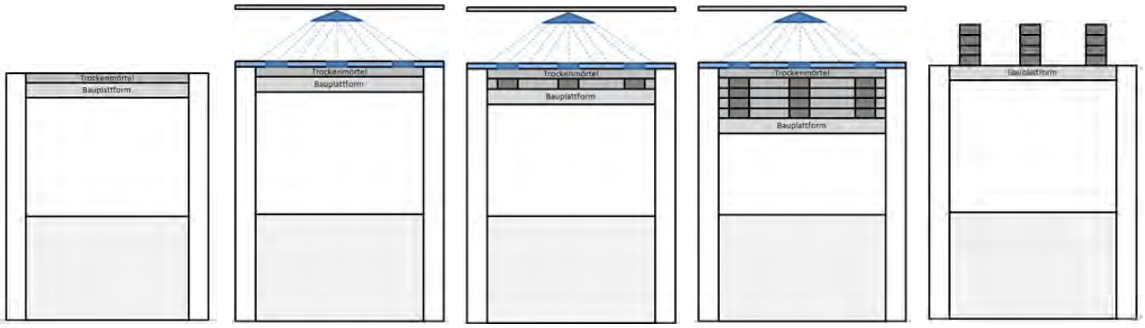


Abb.4: Verfahrensschritte „Selektive Aktivierung“: (1) Bauplattform wird über die geplante Schichtdicke nach unten gefahren und der Bauraum mit Trockenmaterial (Gesteinskörnung und Zement) gefüllt. (2) Schablone wird aufgelegt und mit Wasser besprüht. (3) Schritte 1 und 2 werden wiederholt. (4) Schritte 1 und 2 werden wiederholt bis die geplante Probekörpergeometrie erreicht ist. (5) Nach erreichen der geplanten Geometrie wird die Bauplattform nach oben gefahren und die Probekörper durch entfernen des nicht aktivierten Trockenmaterials freigelegt, Grafik: L. Schmidt

3.2. Zielstellung

Ziel ist es, durch eine werkstoffseitige Optimierung eine möglichst gute Konturtreue (Genauigkeit) bei gleichzeitig hohen Eindringtiefen des Wassers (Geschwindigkeit) und gutem Schichtenverbund (Festigkeit) zu erreichen. Eine hohe Konturtreue wird erzielt, wenn sich das aufgebrachte, fließfähige Material nicht in der horizontalen Ebene des geschütteten Materials über die geplanten Abmessungen des Probekörpers hinaus verteilt. Gleichzeitig soll das fließfähige Material die Schicht in vertikaler Richtung möglichst vollständig durchdringen, um einen guten Schichtenverbund zu erzeugen. Diese Parameter können über eine abgestimmte Packungsdichte des geschütteten Materials erreicht werden. Auch die Verfahrenstechnik spielt eine wichtige Rolle, da die Fahrgeschwindigkeit des Portals und die Art der Einbringung des fließfähigen Materials (sprühen, tröpfeln, …) den Fließeigenschaften angepasst werden muss.

3.3 Verfahrenstechnische Variation

Beim Verfahren der „Selektiven Aktivierung“ wurde der Einfluss der Fahrgeschwindigkeit der am Portal befestigten Sprühdüse bei einem konstanten Wasserdruck untersucht. Über die verfahrenstechnische Variation der Portalgeschwindigkeit werden die Menge des eingetragenen Wassers und somit der w/z-Wert variiert. In einer weiteren verfahrenstechnischen Variation wurde die Schichtdicke in den Schritten 1, 2 und 3 mm verändert.

Bei beiden Variationen sollten die Einflüsse sowohl auf die Konturtreue als auch auf die Festigkeit erfasst werden.

3.4. Betontechnologische Variation

Im Hinblick auf die Betonzusammensetzung wurde der Einfluss des w/z-Werts in einem Bereich zwischen 0,19 und 0,82 untersucht. Um den Einfluss des Zementgehalts und der Packungsdichte zu untersuchen, wurden zwei Betonvarianten mit einem Zement/Gesteinskörnungs-Verhältnis von 20/80 Vol.% bzw. 40/60 Vol.% verwendet.

3.5. Bestimmung der Druck und Biegezugfestigkeit

Zur Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit wurden Prismen mit den Abmessungen l/b/h = 160/40/40 mm gedruckt. Die Probekörper lagerten nach Herstellung einen Tag bei 20°C / 98 % r.F. und anschließend bis zur Prüfung bei 20°C / 65 %r.F. Die Prüfung der Druck- und Biegezugfestigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1:2005-05. Zunächst wurde die Biegezugfestigkeit an den Prismen durch einen 3-Punkt Biegeversuch bis zum Bruch bestimmt. Im Anschluss wurde an den Prismenhälften die Druckfestigkeitsprüfung mit einer Druckfläche von 40/40 mm durchgeführt. Die Bestimmung der Festigkeiten erfolgte jeweils 1d und 7d nach Herstellung.

4. Ergebnisse und Diskussion
4.1. Einfluss w/z-Wert

In Abb.5 sind die Druckfestigkeit (links) und die Biegezugfestigkeit (rechts) im Alter von 7d in Abhängigkeit des w/z-Wertes dargestellt. Die Schichtdicke bei den in Abb.5 durchgeführten Versuchen betrug jeweils 1 mm. In beiden Diagrammen werden sowohl Ergebnisse mit einem Zement/Gesteinskörnungs-Verhältnis von 20/80 Vol.% (Dreiecke: S.A.20-80) als auch 40/60 Vol.% (Quadrate: S.A.40-60) dargestellt. Die unterschiedlichen w/z-Werte wurden durch eine Variation der Fahrgeschwindigkeit der Düse erreicht. Je höher der w/z-Wert, desto langsamer bewegte sich das Portal.

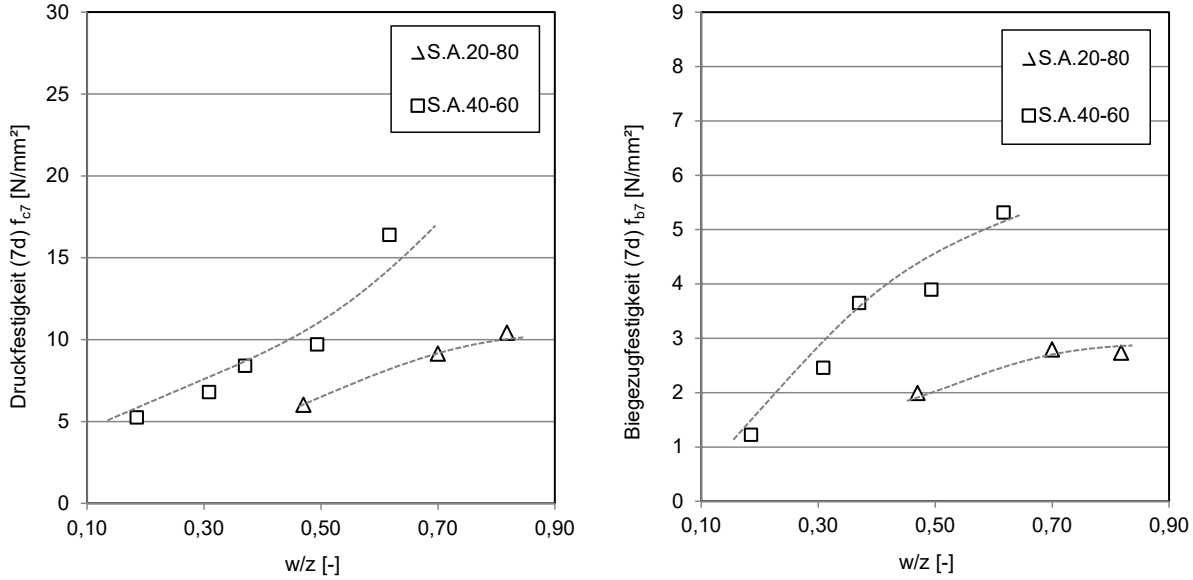


Abb.5: 7d-Druck- und Biegezugfestigkeit mit variierendem Zement/Gesteinskörnungs-Verhältnissen, Schichtdicke 1mm

Die 7d-Druckfestigkeit, der durch „Selektive Aktivierung“ mit einer Schichtdicke von 1 mm hergestellten Probekörper, bewegt sich zwischen 5,3 und 16,4 N/mm², während die Biegezugfestigkeit zwischen 1,2 und 5,3 N/mm² liegt.

Auffällig ist, dass der übliche Zusammenhang einer steigenden Festigkeit mit fallendem w/z-Wert nicht gegeben ist. Die Festigkeit der durch „Selektive Aktivierung“ hergestellten Proben steigt im untersuchten Bereich mit zunehmendem w/z-Wert. Vermutlich kommt es mit zunehmendem Wassergehalt zu einer besseren Durchdringung der Schichten mit Wasser, was eine Erhöhung des Schichtenverbundes zu Folge hat. Durch die feine Zerstäubung der Düse trifft das Wasser als nebelartiger Film auf die Oberfläche des Trockenmaterials auf. Ist die auftreffende Wassermenge zu gering, wird diese vom Trockenmaterial zwar aufgesogen, kann die Schicht aber nicht über die gesamte Höhe homogen durchdringen. In der Folge bleiben nicht ausreichend hydratisierte Bereiche im unteren Teil der Schicht zurück, was eine Schwächung des Schichtenverbunds zur Folge hat. Insbesondere bei geringen w/z-Werten waren im gespaltenen Querschnitt die weniger hydratisierten Bereiche deutlich zu erkennen. Erst bei höheren w/z-Werten kann durch die größere Wassermenge die Schicht vollständig durchdrungen werden, wodurch auch im unteren Bereich der Schicht ausreichend Wasser für die Hydratationsreaktion zur Verfügung steht und folglich ein höherer Schichtenverbund erreicht werden kann. Ziel der weiterführenden Untersuchungen ist es, das Wassereindringvermögen durch eine Optimierung der Packungsdichte des Trockengemischs zu verbessern, um den Schichtenverbund und damit die Festigkeit zu erhöhen.

4.2. Einfluss Wasser-, Zement- und Gesteinskörnungsgehalt

Neben dem w/z-Wert werden die Festigkeiten der durch „Selektive Aktivierung“ hergestellten Proben signifikant durch den Zement- bzw. Gesteinskörnungsgehalt beeinflusst (Abb.5). Die Proben mit einem höheren Zementgehalt von 40 % (Quadrate: S.A.40-60) bezogen auf die Feststoffe zeigen bei konstantem w/z-Wert signifikant höhere Festigkeiten als die Proben mit einem Zementgehalt von 20 % (Dreiecke: S.A.20-80).

Bezieht man die Festigkeit auf den volumetrischen Wasseranteil Φw im Beton, so zeigt sich, dass die Festigkeiten der beiden Betonvarianten S.A.20-80 bzw. S.A.40-60 unabhängig vom Zement- bzw. Gesteinskörnungsgehalt einen gemeinsamen funktionalen Zusammenhang zum Wasseranteil Φw aufweisen (Abb.6 links). Mit zunehmendem Wasseranteil steigt die Festigkeit. Dies unterstützt die zuvor diskutierte Hypothese, dass die Durchdringung der Schichten mit Wasser von signifikanter Bedeutung für den Schichtenverbund und damit für die Festigkeit ist.

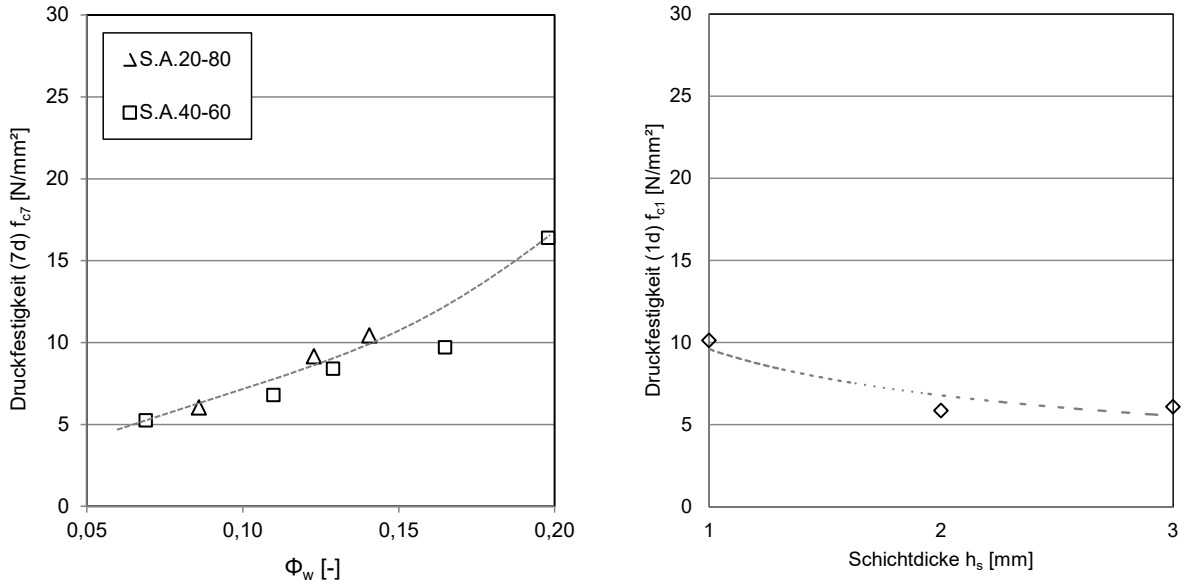


Abb.6: 7d-Druckfestigkeit in Abhängigkeit des volumetrischen Wasseranteils Φw (links) und 1d-Druckfestigkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke h_s bei einem w/z-Wert von 0,62 (rechts)

4.3. Einfluss Schichtdicke

In Abb.6 rechts ist der Einfluss der Schichtdicke auf die Druckfestigkeit der Probekörper nach 1d dargestellt. Der w/z-Wert betrug bei allen Schichtdicken 0,62. Es zeigt sich, dass die Festigkeit maßgeblich von der Schichtdicke abhängt. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Festigkeit zu. So steigt die Druckfestigkeit bei einer Verringerung der Schichtdicke von 3 auf 1 mm um ca. 65%. Die Biegezugfestigkeiten wiesen den gleichen Trend auf (Ergebnisse hier nicht dargestellt).

Auch hier wird der signifikante Einfluss der Wassereindringtiefe in die Schicht ersichtlich. Durch die Vergrößerung der Schichtdicke kann bei gleichbleibendem Wasserangebot die Schicht nicht vollständig mit Wasser durchdrungen werden. Der Hydratationsgrad nimmt mit zunehmender Tiefe innerhalb einer Schicht sukzessive ab, wodurch sich der Schichtenverbund zur zuvor hergestellten Schicht verringert. Je dünner die Schichtdicken bei gleichem w/z-Wert, desto besser ist die Durchdringung der Schicht mit Wasser und folglich umso vollständiger die Hydratation der Schicht.

5. Zusammenfassung

Die „Selektive Aktivierung“ als eine Verfahrensvariante des „Selektiven Bindens“ bietet große Potentiale im Bereich des 3D-Druckens von Beton. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass es bereits möglich ist, Festigkeiten nach 7d von bis zu 16,4 N/mm² zu erreichen.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die untersuchten betontechnologischen Einflussparameter w/z-Wert und Zement- bzw. Gesteinskörnungsgehalt bei den gewählten Randbedingungen deutlich vom verfahrenstechnischen Einfluss des Wassereindringens in die Schicht dominiert werden. Die größte Herausforderung für die weiterführenden Versuche stellt daher die gleichmäßige Verteilung des im Druckprozess eingebrachten Wassers über die gesamte Höhe der Schicht dar. Zur weiteren Erhöhung des

Schichtenverbunds und der Festigkeiten scheint es zielführend, die Packungsdichte des Feststoffgemischs hinsichtlich des Wassereindringvermögens zu optimieren. Die Optimierung soll unter anderem durch Variation des Zements sowie der Gesteinskörnung und durch die Zugabe von Zusatzstoffen erreicht werden. Verfahrenstechnische Variationen, wie die Verwendung anderer Düsen und Applikationstechniken bieten weitere Möglichkeiten, die Eigenschaften zu verbessern.

Literatur

[1] Dini, E.: D-Shape – The technology. http://www.d-shape.com/tecnologia.htm (Abruf vom 13.11.13)

[2] Henke, K.: Additive Fertigung im Bauwesen - Verfahren der additiven Baufertigung, Potentiale von Holzbeton und anderen Leichtbaustoffen. In: Reinhart, G.; Zäh, M. (Hrsg.): 19. Augsburger Seminar für additive Fertigung - Prozessketten und digitale Werkzeuge. München: Herbert Utz, 2015

[3] Khoshnevis, B.: Contour Crafting. http://www.contourcrafting.org/ (Abruf vom 7.2.2013)

[4] Lim, S.; Buswell, R.A.; Le, T.T.; Austin, S.A.; Gibb, A.G.F.; Thorpe, T.: Developments in construction-scale additive manu-facturing processes. In: Automation in Construction 21 (2012), S.262-268

[5] Loughborough University: 3D Concrete Printing: an innovative construction process. http://www.buildfreeform.com/index.php (Abruf vom 21.6.2012)

[6] Pegna, J.: Exploratory investigation of solid freeform construction. In: Automation in Construction 5 (1997), S.427-437

[7] Zäh, M. F.: Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien - Anwender-Leitfaden zur Auswahl geeigneter Verfahren. München: Hanser, 2006

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Dirk Lowke lowke@tum.de
cbm – Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Technische Universität München (TUM)
Baumbachstraße 7
81245 München

Hainer, S.; Proske, T.; Graubner, C.-A.

Modell zur Vorhersage der Karbonatisierungstiefe von klinkerreduzierten Betonen

1. Einführung

Die Herstellung des Massenbaustoffs Beton ist zum Teil mit signifikanten Umweltwirkungen verbunden, welche hauptsächlich dem im Zement enthaltenen Portlandzementklinker zuzuordnen sind. Aus diesem Grund wird die Entwicklung von Betonen aus klinkerarmen Zementen stark forciert. Damit diese Betone in der Baupraxis eingesetzt werden können, muss eine ausreichende Dauerhaftigkeit des produzierten Betons gewährleistet werden. Es stellt sich insbesondere die Frage, inwieweit eine Reduzierung des Portlandzementklinkeranteils im Beton möglich ist, ohne den erforderlichen Karbonatisierungswiderstand zu unterschreiten um einer karbonatisierungsinduzierten Bewehrungskorrosion derartiger Betonbauteile zu begegnen.

Mit dem Ziel die Entwicklung von Betonen aus klinkerarmen Zementen zu beschleunigen, wurde ein neuer Ansatz zur Abschätzung des Karbonatisierungswiderstandes von Beton aus klinkerarmen Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen entwickelt. Als Grundlage dienten umfangreiche experimentelle Untersuchungen. Dieses Modell berücksichtigt den Einfluss der Betonzusammensetzung auf den Karbonatisierungsfortschritt. Zusätzlich fließen die Auswirkungen der Nachbehandlung und der Umgebungsbedingungen ein.

2. Grundlagen zur Karbonatisierung

Bei der Hydratation des Zementes wird aus Wasser und den Klinkermineralien C_2S und C_3S Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) gebildet. Daneben reichern sich weitere Alkalihydroxide im Porenwasser an. Bedingt durch das basische Milieu des Porenwassers entsteht eine dichte Passivierungsschicht auf der Oberfläche des Betonstahls und verhindert eine fortschreitende Bewehrungskorrosion. Über einen längeren Zeitraum diffundiert jedoch Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft in den Beton, geht im Porenwasser in Lösung und reagiert dort mit dem vorliegenden Calciumhydroxid und anderen Alkalien. Durch die Reaktion von CO_2 mit $Ca(OH)_2$ entsteht Calciumcarbonat ($CaCO_3$) und Wasser. Dieser Vorgang wird als Karbonatisierung bezeichnet. Die Karbonatisierung des $Ca(OH)_2$ und der Alkalihydroxide ist mit einer Absenkung des pH-Wertes der Porenlösung bis auf unter 9 verbunden. Bei pH-Werten in dieser Größenordnung ist die Passivierung des Betonstahls nicht mehr sichergestellt. Das Korrosionsrisiko nimmt bei Vorhandensein von Feuchtigkeit zu und der Beton platzt infolge einer Volumenzunahme der Korrosionsprodukte ab [1]. Weiterhin können theoretisch auch alle anderen calciumhaltigen Hydratationsprodukte (z. B. C-S-H-Phasen, Ettringit) karbonatisieren [1]. Bisher ist nicht ausreichend geklärt, in welchem Umfang eine Karbonatisierung der Zementsteinphasen außer Calciumhydroxid stattfindet bzw. inwieweit diese Vorgänge den Karbonatisierungsfortschritt beeinflussen.

Verglichen mit konventionellen Betonen nimmt in Betonen aus klinkerreduzierten Zementen die potentielle Menge an gebildetem Calciumhydroxid ab. Dies erfolgt in etwa

proportional zur Menge des Portlandzementklinkers. Zusätzlich wird Calciumhydroxid bei der Verwendung von puzzolanischen Additiven verbraucht [2]. Demnach ist fraglich, ob Betone aus klinkerreduzierten Zementen einen ausreichenden Widerstand gegenüber einer karbonatisierungsinduzierten Bewehrungskorrosion sicherstellen können.

Ein Großteil der vorhandenen Modelle [3,4,5] zur Vorhersage der Karbonatisierungstiefe wurde für Betone mit Portlandzement entwickelt und kalibriert bzw. basiert auf Ergebnissen experimenteller Untersuchungen an Normalbetonen mit üblichen Wasserzementwerten. Somit können diese Modelle nur bedingt für die Vorhersage der Karbonatisierungstiefe von Betonen aus klinkerreduzierten Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen oder von Hochleistungsbetonen mit niedrigem Wasserzementwert herangezogen werden. Die Entwicklung dauerhafter klinkerreduzierter Betone kann demnach von einem Vorhersagemodell zur Abschätzung der Karbonatisierungstiefe profitieren.

3. Experimentelle Untersuchungen

Als Grundlage für eine Modellierung des Karbonatisierungsverhaltens auf Basis der Betonrezeptur wurden experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Im Wesentlichen sollte dabei die Karbonatisierungstiefe und der Wasserdampfdiffusionswiderstand von Beton aus klinkerarmen Zementzusammensetzungen mit mehreren fein aufgemahlenen Hauptbestandteilen analysiert werden.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen [6] wurden prismatische Probekörper aus Feinbeton (8 mm Größtkorndurchmesser) mit verschiedenen Zementzusammensetzungen und Wasserzementwerten hergestellt. Insgesamt erfolgte der Einsatz von ca. 100 verschiedenen Zementen. Die untersuchten Zemente stammten aus unterschiedlichen Herstellwerken und enthielten die Hauptbestandteile Klinker (K), Hüttensand (S), Flugasche (V), Puzzolan (P) und Kalkstein (LL). Die Randbedingungen der Betonzusammensetzungen sind nachfolgend aufgelistet:

- $0{,}30 \leq w/z \leq 0{,}60$
- $S \leq 70\%$ v. Z.
- $LL \leq 70\%$ v. Z.
- $V \leq 50\%$ v. Z.
- $P \leq 40\%$ v. Z.

Die Probekörper wurden nach einem Tag ausgeschalt und bis zu einem Alter von 28 Tagen unter Wasser gelagert. Die Ermittlung der Druckfestigkeiten erfolgte in einem Betonalter von 28, 56 und 140 Tagen in Anlehnung an DIN EN 196-1 [7]. Die Karbonatisierungstiefen wurden nach einer Lagerungsdauer von 140, 210, 365 und 730 Tagen im Normklima (20°C, 65% r. F., 0,05 Vol.-% CO_2) mit dem Indikator Phenolphthalein an Bruchflächen bestimmt.
Für eine Abschätzung der Dichtigkeit des Betongefüges gegenüber einer Gasdiffusion wurde der Wasserdampfdiffusionswiderstand in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung untersucht. Dabei wurde die Annahme zugrunde gelegt, dass sich die Diffusionswiderstände von Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf im Betongefüge proportional zueinander verhalten (Knudsen-Diffusion). Die Messung des Wasserdampfdiffusionswiderstandes erfolgte in Anlehnung an DIN EN 12086 [8]. Dabei wurden zylinderförmige Feinbetonprobekörper mit einem Durchmesser von 85 mm hergestellt und 28 Tage lang in der Schalung belassen. Im Betonalter von 56 Tagen wurden

ca. 1,5 cm dicke Scheiben aus den Zylindern geschnitten und in einen Versuchsstand eingebaut. Der Versuchsstand wurde während der Messungen von Normklimabedingungen (20°C und 65% r. F.) umgeben. Innerhalb des Versuchsstandes wurde eine relative Luftfeuchte von annähernd 0% mithilfe von Calciumchlorid eingestellt. Das somit erzeugte Wasserdampfpartialdruckgefälle betrug ca. 1521 Pa und führte zu einer gerichteten Diffusion des Wasserdampfes durch die im Versuchsstand eingebaute Feinbetonscheibe. Diese wurde in Zeitabständen von 21 Tagen bis zu einem Betonalter von ca. 250 Tagen mittels einer Wägung ermittelt und daraus die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ nach [8] berechnet.

4. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

In Abb. 1 ist die nach 365 Tagen gemessene Karbonatisierungstiefe der untersuchten Feinbetone gegenüber der Druckfestigkeit nach 28 Tagen aufgetragen. Eine hohe Druckfestigkeit führt zu geringen Karbonatisierungstiefen. Bei vergleichbarer Druckfestigkeit sind die Karbonatisierungstiefen von Feinbetonen aus CEM III, IV und V signifikant höher als die Karbonatisierungstiefen von Betonen aus CEM I und CEM II. Insbesondere für Betone aus klinkerarmen Zementen, die große Anteile an Hüttensand, Flugasche oder Trass enthalten, wird dies besonders deutlich. Eine Abschätzung der Karbonatisierungstiefe über die Druckfestigkeit ist demnach nicht ausreichend genau möglich.

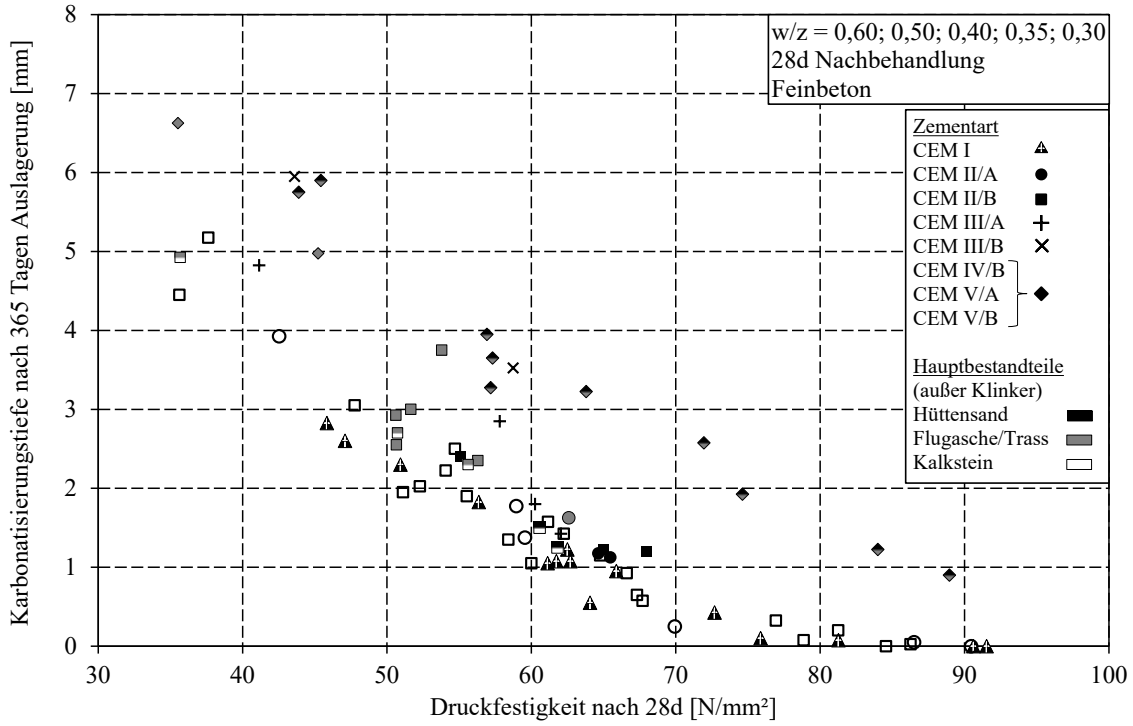


Abb. 1: Karbonatisierungstiefe versus Druckfestigkeit

Der Einfluss von Kalkstein, Flugasche und Hüttensand in Zementen mit 2 Hauptbestandteilen auf die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ für Beton mit einem Wasserzementwert von w/z = 0,50 ist in Abb. 2 dargestellt. Kalkstein als Hauptbestandteil im Zement verringert den Diffusionswiderstand des daraus hergestellten Betons deut-

lich. Flugasche als Hauptbestandteil wirkt sich bei einer Klinkersubstitution auch negativ auf den Diffusionswiderstand aus, jedoch trägt sie im Gegensatz zum Kalksteinmehl in geringem Maße zum Diffusionswiderstand bei. Wird Portlandzementklinker im Zement durch Hüttensand substituiert, verändert sich der Wasserdampfdiffusionswiderstand kaum. Hüttensandgehalte von 10-50 M.-% v. Z. bewirken sogar eine geringfügige Verbesserung der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ. Der Wasserzementwert hat einen großen Einfluss auf den Wasserdampfdiffusionswiderstand. Abb. 2 enthält Näherungsgleichungen zur Bestimmung der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl.

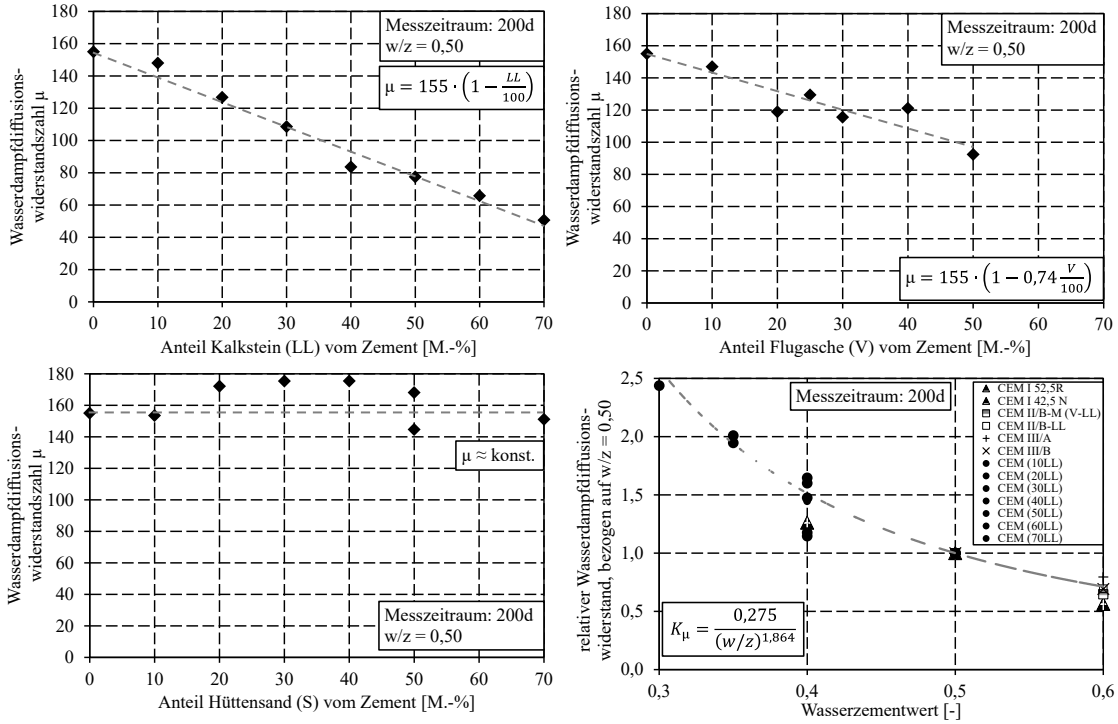


Abb. 2: Wasserdampfdiffusionswiderstand

Die Berechnung des auf einen Beton mit CEM I und w/z = 0,5 normierten Wasserdampfdiffusionswiderstandes μ_n kann über Gl. 1 erfolgen:

$$\mu_n = \left(1 - \frac{LL}{100} - 0,74 \cdot \frac{(V+P)}{100}\right) \cdot \frac{0,275}{\left(\frac{w}{z}\right)^{1,864}} \qquad \textbf{Gl. 1}$$

Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass sich die einzelnen Hauptbestandteile unabhängig voneinander auf den Wasserdampfdiffusionswiderstand auswirken.

5. Modellierung der Karbonatisierungstiefe

Die Grundidee des in [6] neu erarbeiteten Modells ist die explizite Berücksichtigung der Dichtigkeit des Gefüges gegenüber einem Eindringen von CO_2 und der Menge an karbonatisierbaren Verbindungen. Dabei wird die Dichtigkeit des Gefüges über den Was-

serdampfdiffusionswiderstand und die karbonatisierbaren Verbindungen über eine Berechnung des Calciumhydroxidgehaltes im Beton berücksichtigt. Der Calciumhydroxidgehalt kann über die vorhandenen Hydratationsprodukte für einen festgelegten Hydratationsgrad abzüglich des Calciumhydroxides, welches für puzzolanische Reaktionen benötigt wird, berechnet werden. Alternativ ist es ebenfalls möglich, die karbonatisierbaren Verbindungen durch das gesamte Calciumoxid oder die Hydroxidionen darzustellen (vgl. [6]).

Da die Karbonatisierungstiefe von Beton sowohl bei steigendem Wasserdampfdiffusionswiderstand des Betons als auch bei zunehmender Menge an Calciumhydroxid in den Hydratationsprodukten abnimmt, wird Gl. 2 als Vorhersagefunktion zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe angegeben. Die Wichtungsexponenten b_1 und b_2 sowie die Basisvariable c_1 und der Beiwert zur Berücksichtigung von Randeffekten c_2 wurden an den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen kalibriert. Bei einer reinen Fick'schen Diffusion müssten die Exponenten b_1 und b_2 theoretisch den Wert 0,5 annehmen.
Die Karbonatisierungstiefe nach einem Jahr Normalkarbonatisierung $x_{c,365,NAC}$ lässt sich demnach über Gl. 2 beschreiben. Die kalibrierten Exponenten und Basisvariablen sind in Tab. 1 dargestellt.

$$x_{c,365,NAC} = \frac{1}{Ca(OH)_2^{\,b_1} \cdot \mu_n^{\,b_2}} \cdot c_1 - c_2 \qquad \textbf{Gl. 2}$$

Tab. 1: Kalibrierte Exponenten und Variablen für Gl. 2

b_1	b_2	c_1	c_2
0,60	1,40	15 mm	0,60 mm

Aus Tab. 1 wird deutlich, dass sich der Wasserdampfdiffusionswiderstand in dem gefundenen Modell deutlich stärker auf die Karbonatisierungstiefe auswirkt, als die karbonatisierbaren Verbindungen ($b_2 > b_1$).

Abb. 3 zeigt eine Gegenüberstellung von den mit dem Vorhersagemodell berechneten und den gemessenen Karbonatisierungstiefen in Abhängigkeit von der Zementart. Die Mess- und Rechenwerte des Modells weisen eine hohe Korrelation auf.

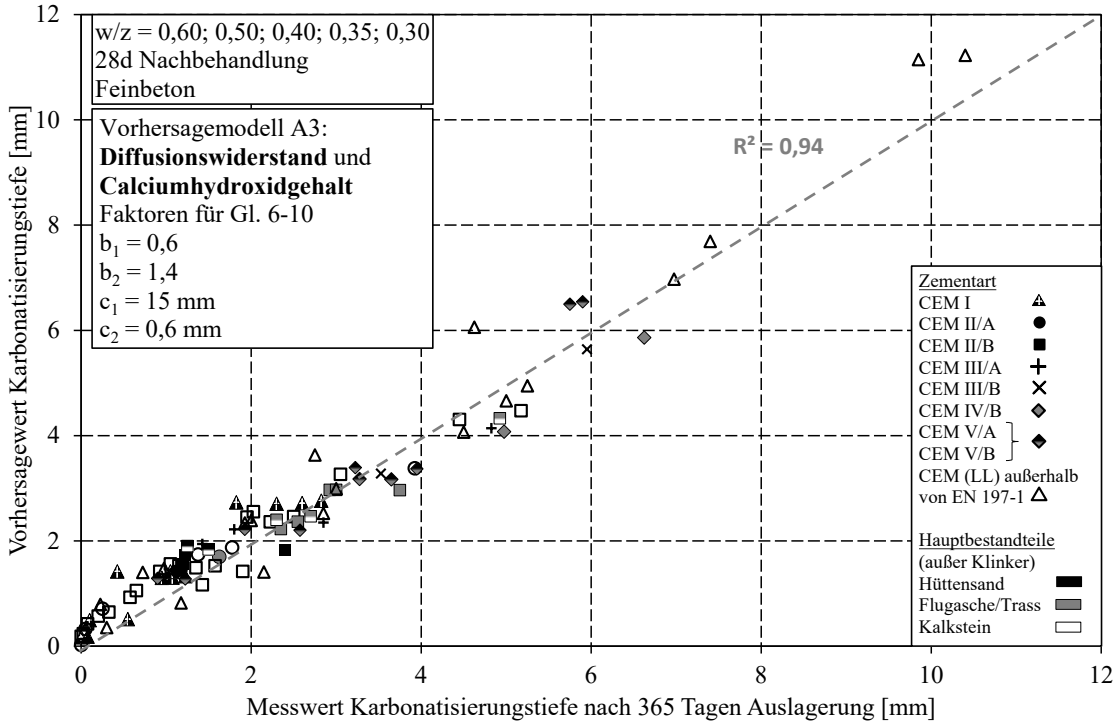


Abb. 3: Messwerte der Karbonatisierungstiefen und zugehörige Vorhersagewerte

6. Karbonatisierungstiefe von Stahlbetonbauteilen

In Anlehnung an [5] kann die für eine Normklimalagerung vorhergesagte Karbonatisierungstiefe auf beliebige Umgebungsbedingungen übertragen werden. Zusätzlich wird der in [6,9] festgestellte positive Einfluss von Niederschlagsereignissen auf den Karbonatisierungswiderstand für Bauteile der Expositionsklasse XC4 einbezogen. Mit folgenden Gleichungen Gl. 3 bis Gl. 7 kann die Karbonatisierungstiefe [mm] für gegebene Nachbehandlungsdauern, Umgebungsbedingungen und Auslagerungszeiträume berechnet werden.

$$x_{c,Bauteil} = x_{c,365,NAC} \cdot f_{NB} \cdot f_{RH} \cdot f_W \cdot \sqrt{t} \qquad \textbf{Gl. 3}$$

Die Faktoren f_{NB} (vgl. [6,9]), f_{RH} und f_W (vgl. [5]) berücksichtigen die Nachbehandlungsdauer, die relative Umgebungsfeuchte und die Witterungsbedingungen. Dabei ist t_{NB} die Nachbehandlungsdauer in Tagen, RH die relative Umgebungsfeuchte in Prozent, p_{SR} die Schlagregenwahrscheinlichkeit und ToW der Anteil an Regentagen pro Jahr.

$$f_{NB} = 1,6 \cdot \left(t_{NB}\right)^{-0,14} \text{ für Expositionsklasse XC4} \qquad \textbf{Gl. 4}$$

$$f_{NB} = 2,6 \cdot \left(t_{NB}\right)^{-0,28} \text{ für Expositionsklasse XC3} \qquad \textbf{Gl. 5}$$

$$f_{RH} = \left[\frac{1 - \left(\frac{RH}{100} \right)^5}{0,884} \right]^{1,25} \qquad \text{Gl. 6}$$

$$f_W = \left(\frac{0,077}{t} \right)^{\frac{(p_{SR} \cdot ToW)^{0.45}}{2}} \qquad \text{Gl. 7}$$

Mit dem Vorhersagemodell berechnete Karbonatisierungstiefen wurden exemplarisch mit Karbonatisierungsmessungen einer 3 Jahre lang bewitterten Betonwand und Messwerten eines fremden Forschungsinstitutes verifiziert. Das Modell bildete die Karbonatisierungstiefen bei Umgebungsbedingungen der Expositionsklasse XC4 gut ab, obwohl die verwendeten Ausgangsstoffe nicht mit denen der Kalibrierungsversuche übereinstimmten.

7. Zusammenfassung

Die Möglichkeit, Karbonatisierungstiefen von Betonbauteilen ohne aufwändige experimentelle Untersuchungen abschätzen zu können, dient der Entwicklung von Betonen mit neuartigen Zementzusammensetzungen und kann somit den Einsatz dieser Betone in Stahlbetonbauteilen fördern. Allerdings sind die vorhandenen Modelle nur sehr eingeschränkt für die Vorhersage der Karbonatisierungstiefe von Betonen aus klinkerreduzierten Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen geeignet. Aus diesem Grund wurde ein Vorhersagemodell zur Abschätzung der Karbonatisierungstiefe in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung auf Basis von Untersuchungen zum Karbonatisierungsverhalten von Beton aus Zementen mit reduziertem Klinkergehalt und mehreren Hauptbestandteilen entworfen.
Mit dem vorgestellten Modellansatz kann die Karbonatisierungstiefe über den Wasserdampfdiffusionswiderstand und Calciumhydroxidgehalt des Betons berechnet werden. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass stets der gleiche Zusammenhang zwischen dem Diffusionswiderstand von Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf im Betongefüge besteht. Weiterhin wird eine allgemeine Gleichung zur Umrechnung der Karbonatisierungstiefe unter Laborbedingungen auf die Karbonatisierungstiefe eines ungerissenen Stahlbetonbauteils für beliebige Auslagerungszeiträume, Nachbehandlungsdauern und Umgebungsbedingungen vorgestellt.

Verifizierungsmessungen zeigen, dass das entwickelte Modell für eine Abschätzung der Karbonatisierungstiefe gut geeignet ist. Ausblickend sollte die Anwendbarkeit des Modells für alle in Deutschland maßgeblich verwendeten Betonausgangsstoffe näher überprüft werden.

Literatur

[1] Stark, J.; Wicht, W.: *Dauerhaftigkeit von Beton - Der Baustoff als Werkstoff*. Bau Praxis. 2001, Birkhäuser Verlag, ISBN 3-7643-6344-4.

[2] Meng, B.; Wiens, U. *Wirkung von Puzzolanen bei extrem hoher Dosierung – Grenzen der Anwendbarkeit*. Tagungsband der 13. Internationalen Baustofftagung. 1997, Weimar, 1-0175-1-0186.

[3] Meyer, A.; Wierig, H.-J.; Husmann, K.: *Karbonatisierung von Schwerbeton*. Heft 182 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, 1967.

[4] Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G.; Fardis, M. N.: *Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation*. ACI Materials Journal, V. 88, No. 4, S.363-373, American Concrete Institute, 1991.

[5] Gehlen, C.: *Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken - Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 510, ISBN 3-410-65710-X, Beuth Verlag, Berlin, 2000.

[6] Hainer, S.: *Karbonatisierungsverhalten von Betonen unter Einbeziehung klinkerreduzierter Zusammensetzungen – Ein Modell zur Abschätzung des Karbonatisierungsfortschrittes*. Dissertationsschrift an der TU Darmstadt 2015, Institut für Massivbau.

[7] DIN EN 196-1: *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit.* Deutsche Fassung EN 196-1:2005, Beuth Verlag, Berlin, 2005.

[8] DIN EN 12086: *Wärmedämmstoffe für das Bauwesen - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit*. DIN EN 12086:1997, Beuth Verlag, Berlin, 1997.

[9] Hainer, S.; Proske, T.; Graubner, C.-A.: *Einfluss der Nachbehandlung auf das Karbonatisierungsverhalten von Beton aus klinkerarmen Zementen*. In: Beton- und Stahlbetonbau 101 (2015), Heft 1, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 2015. 41-49

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing. Stefan Hainer StefanHainer@gmx.de
TU Darmstadt, Fachgebiet Massivbau
Franziska-Braun-Straße 3

64287 Darmstadt

Matschei, T., Leal da Silva, W.R., Priyadarshana, T., Amunuthuduwa, N. and Šmilauer, V.

Holcim ConTemp™ – Predicting mass concrete thermal behavior based on multiscale FEM analysis

1. Introduction

Urbanization in developing countries, e.g. India, Vietnam, and Sri Lanka, to mention a few, has increased dramatically local demands of concrete production and quality control. Currently, several massive concrete elements are under construction in these countries; and it is important to assure that the thermal behavior of such structures complies with local regulations to avoid durability-related issues and thermal cracking.

Classical engineering solutions to determine concrete temperature evolution comprise temperature measurement in large-scale mockups or prediction based on Finite Element (FE) analysis. These solutions are usually expensive, require a detailed understanding of calculation principles, and lack user friendliness. Thus, they are often not applicable. To overcome that, an innovative multiscale approach (Fig. 1) that is embedded into a software, namely Holcim ConTemp™, has been developed. The multiscale approach is based on a low-cost semi-adiabatic calorimetry setup (HolcimHeat™) complemented with FE analysis, which provides hydration heat evolution under isothermal temperature.

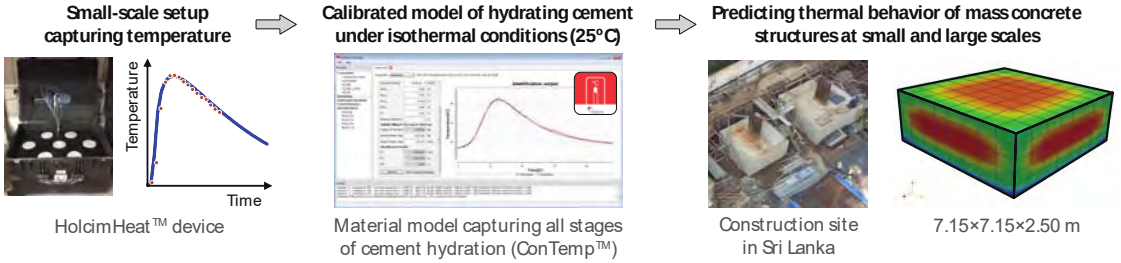


Fig. 1 Multiscale approach for predicting heat generation in hardening concrete

In this work, the Holcim ConTemp™ multiscale approach is demonstrated on several applications related to mass concrete blocks. Initially, semi-adiabatic measurements start on 0.5dm^3 mortar samples to identify the heat release rate. Next, the calibrated hydration model is upscaled and validated on mass concrete blocks at several scales.

2. Holcim ConTemp™ – An innovative solution to optimize mass concrete performance

Holcim ConTemp™ enables predicting thermal behavior of mass concrete structures. Such prediction helps reduce costs associated with large-scale temperature mockup tests on 1.0 to 8.0m^3 concrete cubes, which are usually required to demonstrate that the concrete temperature limits are within pre-specified ranges. Besides, it helps ensuring to customers that external/internal mechanical stresses due to thermal dilatation of concrete are within acceptable limits. The temperature prediction methodology is based on upscaling small-scale experimental measurements from small-scale devices to large concrete block as illustrated in Fig. 1.

Holcim ConTemp™ uses semi-adiabatic or calorimetry data to calibrate cement hydration parameters and predict mass concrete temperature. HolcimHeat™ corresponds to a semi adiabatic calorimeter (Fig. 2a) that records hydrating concrete heat release in form of temperature. The HolcimHeat™ device (Fig. 2a) is composed of plastic molds 3 x 6" (diameter x height) embedded in polyurethane foam as insulation material. This device has been used to assess typical hydration related problems such as cement-admixture interactions and setting problems, to mention a few, thus adding value to Holcim's technical service teams worldwide; in particular, HolcimHeat™ is being used in more than 20 countries.

a) b)

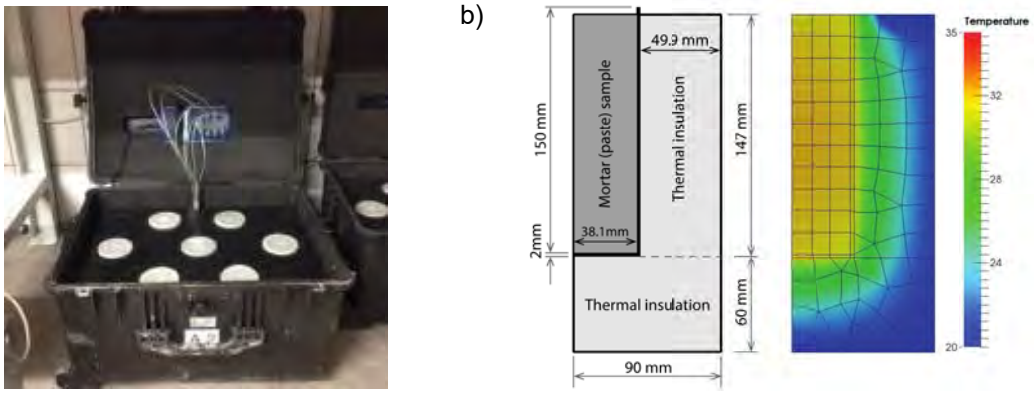


Fig. 2 HolcimHeat™ (a) experimental setup capturing temperature and (b) FEM model used as basis to fit cement hydration parameters

The identification of cement hydration parameters in Holcim ConTemp™ is based on the axisymmetric finite element model of the HolcimHeat™ cylinder shown in Fig. 2b. A forward optimization procedure employing Powell's method was used [1] . In short, the hydration parameter identification is based on minimizing the difference between numerical model output and measured curve. This difference can be expressed by the sum of root mean square.

In summary, Holcim ConTemp™ allows for (a) identifying cement thermal performance based on small-scale experiments, (b) predicting concrete temperature evolution during hydration, and (c) virtually optimizing concrete mix designs in order to fulfil concrete performance requirements. In addition, it serves as a training tool to customers to show the impact of concrete mix design on concrete temperature.

2.1. Affinity hydration model

The affinity hydration model provides a framework for accommodating all stages of cement hydration. It considers hydrating cement under isothermal temperature at 25ºC. The rate of hydration is approximated through the chemical affinity $\tilde{A}_{25}(DoH)$. Cervera et al. [2] proposed an analytical form of the normalized affinity, which was further refined by Gawin et al. [3] . A slightly modified formulation reads

$$\tilde{A}_{25}(DoH) = B_1\left(\frac{B_2}{DoH_{inf}} + DoH\right)\left(DoH_{inf} - DoH\right) f_s \exp\left(-\eta \frac{DoH}{DoH_{inf}}\right), \quad (1)$$

$$DoH > DoH_1 \rightarrow f_s = 1 + P_1(DoH - DoH_1)\ else\ f_s = 1, \quad (2)$$

where B_1 and B_2 are coefficients to be adjusted, DoH_{inf} is the ultimate hydration degree, and η represents the micro-diffusion of free water through formed hydrates. The function f_s accounts for additional peak that may occur in slag-rich blended cements with two parameters DoH_1, P_1. The solution proceeds incrementally, where DoH is the unknown. Altogether, these parameters express isothermal hydration at 25ºC. When hydration proceeds under varying internal temperatures, $\tilde{A}_{25}$ is scaled via Arrhenius equation, i.e.

$$\tilde{A}_T = \tilde{A}_{25} exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{273.15+25}-\frac{1}{T}\right)\right], \quad (3)$$

where R (J/mol/K) is the universal gas constant and E_a (J/mol) is the activation energy. To give an illustration, simulating isothermal hydration at 35ºC means scaling $\tilde{A}_{25}$(DoH) with a factor of 1.65. This means that hydrating concrete for 10 hours at 35°C releases the same amount of heat as concrete hydrating for 16.5 hours under 25°C. Note that setting E_a = 0 ignores the effect of temperature and hydration proceeds at the same rate under 25°C. DoH cannot be expressed analytically from Eq.(1), instead, the solution has to proceed numerically by sufficiently small time increments.

The affinity hydration model performs well on several tested binders with different clinker factors. Fig. 3 shows the results of the calibration tests on standard EN 196 mortars (450g cement, w/c=0.5, 1350g sand) of two cement types covering a wide range of heat evolution with a) CEM I 52.5 N as representative for high performance concrete and b) CEM III A 42.5 N as representative for general concrete applications.

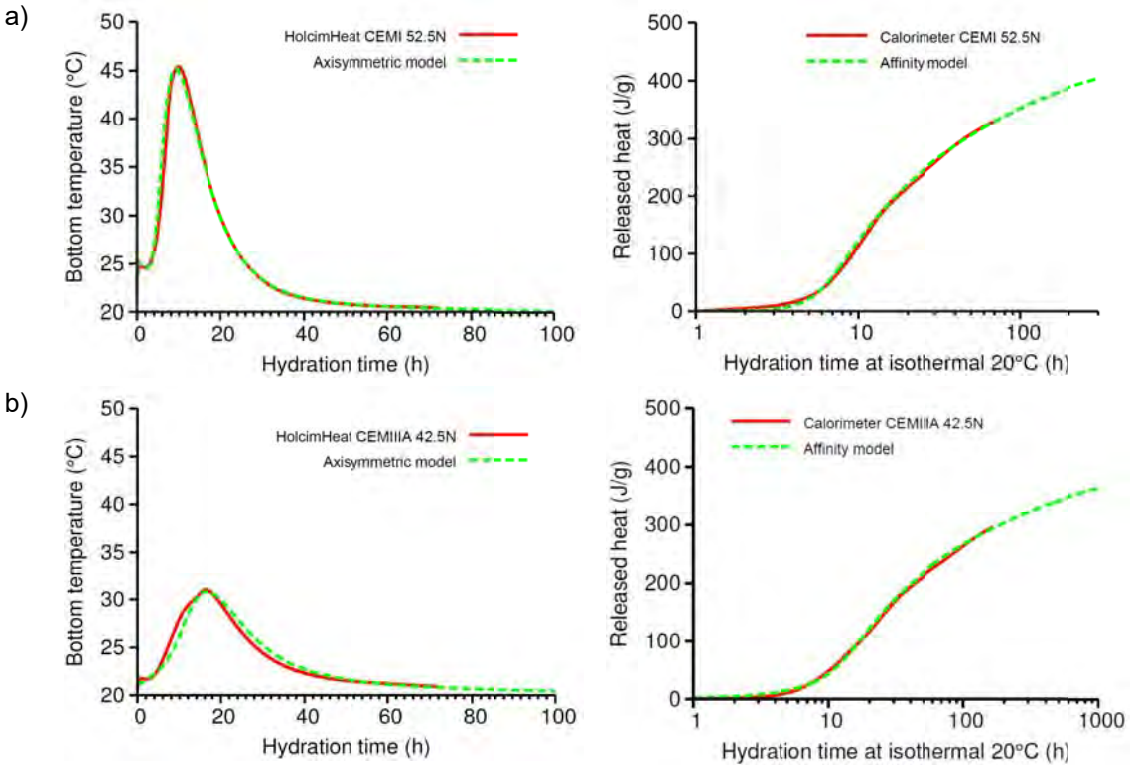


Fig. 3 Comparison of derived fit of hydration model to HolcimHeat™ measurement (left) to predicted and measured calorimetry measurements (right) of a) CEM I 52.5 N and b) CEM III A 42.5 N

As demonstrated in Fig. 3 (left), HolcimHeat™ temperature data enabled fitting the affinity hydration model parameters with the help of the FEM model from Fig. 2b. To

verify our results, we calculated the cumulative isothermal heat release using the previously obtained hydration parameters and compared this to the experimentally measured isothermal heat release (TAM AIR calorimetry device). As shown in Fig. 3 (right), we obtained an excellent agreement between the isothermal calorimetry curves derived from HolcimHeat™ data and the measured isothermal calorimetry curves.

2.2 Heat transport formulation

The transient three-dimensional heat conduction problem in incompressible media is used for the mathematical formulation. It is derived from energy balance on a differential element [4] [5]

$$\lambda(x)\Delta T(x)\bar{Q}(x,t) = \rho(x)c_V(x)\frac{\partial(x,t)}{\partial t}, \tag{4}$$

where $\lambda(x)$ ($Wm^{-1}K^{-1}$) is the thermal conductivity of an isotropic material, $Q(x,t)$ (W/m^3) represents a known heat source, $\rho(x)$ (kg/m^3) stands for a material density, $c_V(x)$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$) is a specific heat capacity, and $T(x,t)$ (K) represents the unknown temperature field. The FE model has been validated on numerous examples and its performance has been excellent [6] [7] [8]

3. Selected application cases

3.1 Case 1: Access towers II Colombo / Sri Lanka

During the construction of the foundations of the Access towers II project in Colombo / Sri Lanka, it was necessary to provide a concrete solution with limited heat of hydration. The foundation comprised several pile caps - the biggest one with dimensions of 16.0 x 8.0 x 2.5 m^3. The customer required a concrete with >40MPa strength at 28d with a minimum binder content of 380kg, slump of 180mm, and a slump retention time of 2h. The core temperature of the concrete should not exceed 70°C and the thermal gradient should be below 20°C.

Tab. 1:
Concrete mix design used in case 1

Material	Mock up	Pile cap
	Mass (kg/m^3)	Mass (kg/m^3)
Cement (HolcimExtra[1])	400	390
Fine aggregate	891	853
Coarse aggregate	965	1006
Water	184	150
Admixture	-	4250ml
w/(OPC + SCM*)	0.46	0.38

[1)] 25% Fly ash class F

In a first step, a 1.0 x 1.0 x 1.5 m^3 mock up test with a similar concrete mix design as shown in Table 1 was done. The boundary conditions of the concrete are described in Table 2. The mock up mold was equipped with several thermocouples to obtain a thermal profile along the concrete cross-section. Prior to the concrete casting, the thermal behavior of the mortar fraction of the concrete mix design was derived using

the HolcimHeat™ setup. As demonstrated in Fig. 1 and explained in section 2.1, the affinity hydration model parameters of the used fly ash cement were fitted to match the HolcimHeat™ measurements by least square minimization.

Using the obtained hydration parameters and applying the concrete mix design from Table 1 and the mock up boundary conditions (Table 2), we were now able to predict the temperature evolution of the mock-up test. As shown in Fig. 4, the temperature predictions agreed reasonably well with the measured data. A maximum temperature of ~64°C was predicted after 36h versus a measured temperature maximum of ~66.5°C after 30h. The initial differences between predicted and measured hydration kinetics can be explained by the use of water reducing agent with retarding properties during the mock up trial.

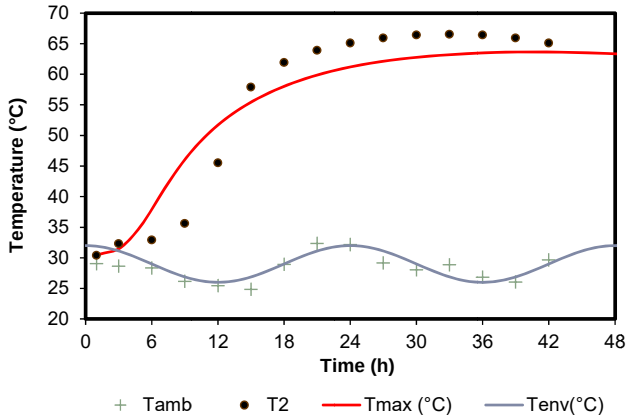


Fig. 4 Predicted and measured concrete temperature evolution in the core of the mock up test and corresponding ambient temperatures

After the successful validation of the mock-up trial, we virtually tested the temperature evolution of the concrete under realistic conditions assuming the concrete mold boundary conditions given in Table 2. It was found that with the concrete mix design used in the mock up test it would be difficult to stay below the maximum pre-specified temperature of 70°C if the fresh concrete temperature remains above 30°C. Therefore, we recommended decreasing the fresh concrete temperature to 25°C and reducing the cement content to 390 kg/m^3. Hence, we could optimize the concrete mix design as well as the used formwork together with the customers and convince them not to proceed with further time consuming mock up trials but rather continue with the concreting of the pile caps (Fig. 5), while optimizing the mix design using the Holcim ConTemp™ tool.

Tab. 2:
Concrete boundary conditions of the Mock up test and Pile cap

Boundary conditions	**Mock up (1.0 x 1.0 x 1.5m^3)**	**Pile cap (7.15 x 7.15 x 2.5m^3)**
Cast at	02:00pm	09:00pm
Initial concrete temperature	30ºC	28ºC
Lateral surfaces	30mm plywood +30mm Styrofoam	15mm plywood
Top surface		100mm sand
Bottom surface		100mm lean concrete at 26°C
Min. ambient temperature	26ºC	26ºC
Average ambient temperature	29ºC	30ºC
Max. ambient temperature	32ºC	34ºC

(a) (b)

Fig. 5 Construction site of the pile caps (Courtesy of N. Amunuthuduwa - Access Eng., LK)

Based on our advice, the customer went ahead with the concrete pouring of the 128m^3 pile cap (Fig. 5) using the mix design of Table 1 and the concrete boundary conditions given in Table 2. Even though the initial fresh concrete temperature after mixing could be reduced to 25°C, the temperature went up to 28°C during transport. Based on the previously calibrated cement hydration model and the boundary conditions of the concrete, we predicted the concrete temperature evolution as shown in Fig. 6, with a maximum of 71.5°C after ~72h in the core of the concrete block.

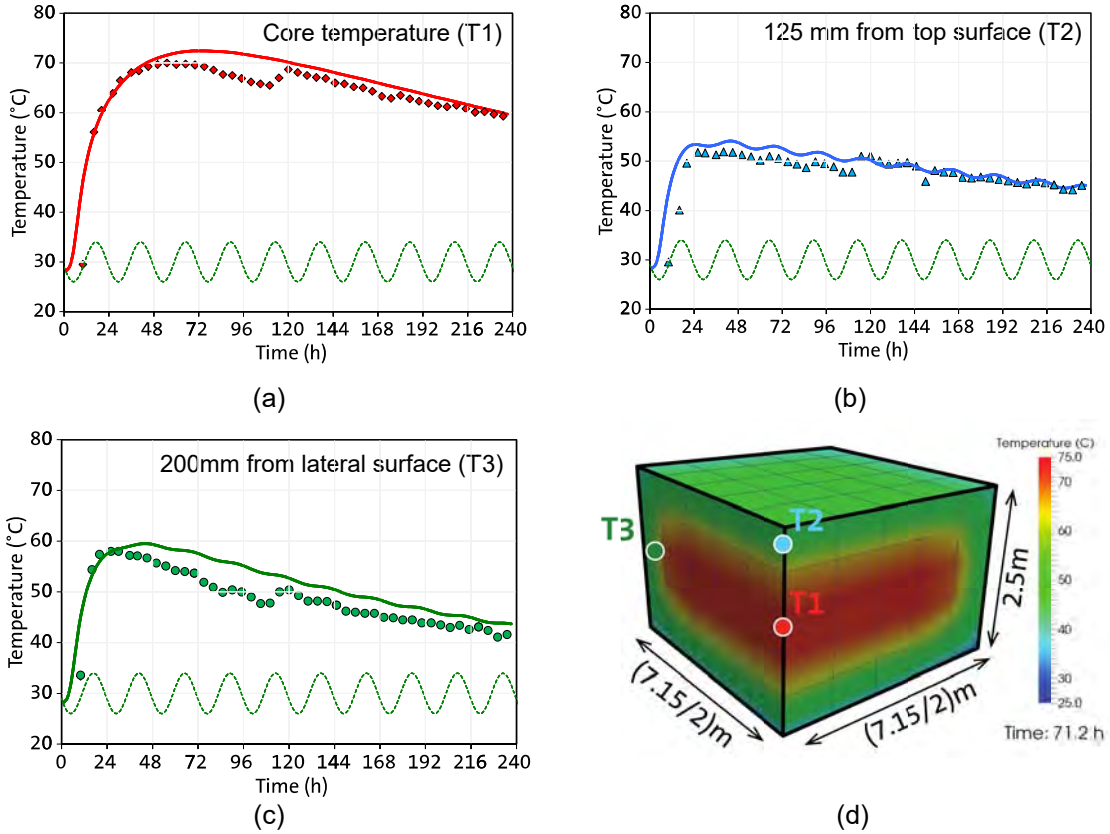


Fig. 6 Predicted and measured temperature profiles of the pile cap concrete (7.15x7.15x2.5m^3) at various locations: (a) T1, (b) T2, (c) T3, and (d) temperature profile for T_{max} at t=71.2h)

The customer monitored the temperature evolution with help of thermocouples located at several positions of the concrete to enable a judgment of T_{max} and thermal gradient. As shown in Fig. 6, the concrete fulfilled the customer specs with respect to thermal gradient as well as maximum temperature. It is important to mention that all calculations were done prior to the concrete pouring, underlying the predictive capability of Holcim ConTemp^{TM}.

Finally, the customer was able to efficiently assess several concrete mix designs (including different cement types), to test different formworks, and to simulate the impact of changing fresh concrete temperature on final temperature evolution without the need to conduct costly and time-intense mock-up tests. This finally helped reduce the total construction time, thus leading to a significantly faster building commissioning.

3.2 Case 2: Bridge Foundation / Switzerland

In a second case, a contractor contacted Holcim Switzerland during the construction of a bridge foundation blocks with thickness varying from 3.0 to 6.0 m. The challenge was to fulfill durability and strength requirements of a C30/37 XD3, XF1 while limiting the concrete temperature increase to $T_{core\text{-}surface} \leq 30°C$ in order to prevent thermal cracking. In the initial mix design, 370 kg/m^3 of CEM III/B with a w/c = 0.43 was used. During concreting of the first 3.0 m thick foundation, the core and surface temperature of the concrete was monitored with help of thermocouples. The ambient temperature was of 19±7°C including day and night cycles. The maximum temperature in the concrete core and surface zone was of 59°C and ~38°C, respectively. With respect to the planned trials for the foundation elements with a thickness of 4.5 up to 6.0 m, the contractor was worried the temperature restrictions would not be fulfilled.

We reverse engineered this case in order to provide a solution. First, we calibrated the affinity hydration model with help of the available cement calorimetry data from the cement plant quality control. Next, based on the abovementioned concrete mix design and boundary conditions, we calculated the temperature evolution over the cross-section of the 3.0 m element. As demonstrated in Fig. 7, our calculated maximum temperature (T_{max}=61°C) agrees well with the measured T_{max} in the concrete core during the hardening of the 3.0 m thick foundation.

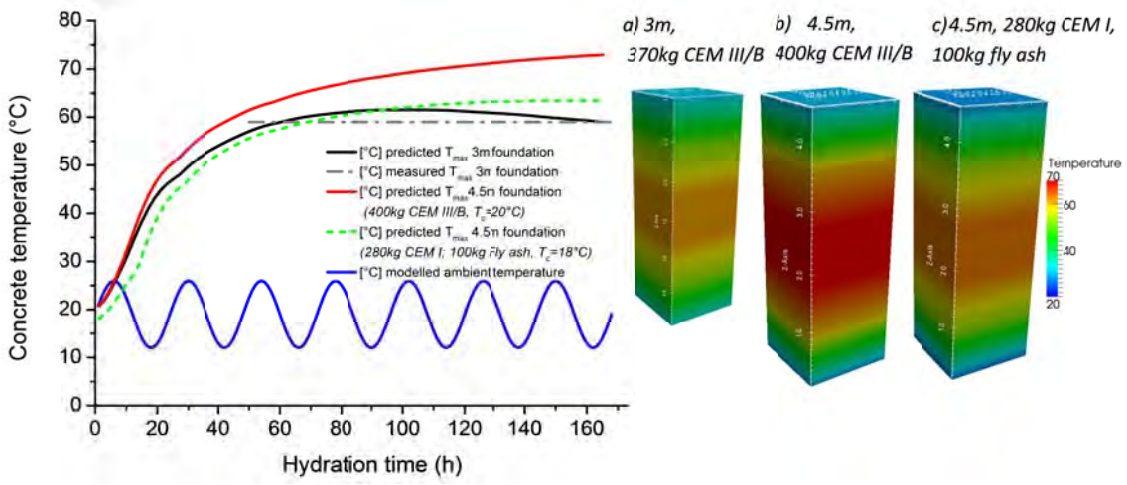


Fig. 7 Predicted temperature evolution in the cross-section of bridge concrete foundations of different thicknesses and different concrete composition

For the element with a thickness of 4.5 m, the initial mix design was based on 400 kg/m^3 CEM III/B for a C45/55. As shown in Fig. 7, the concerns of the contractor were justified because with this composition yields a maximum temperature of ~70°C and temperature differences greater than 40°C after ~5 days, increasing the likelihood of thermal cracking. Using the software's flexibility to easily modify input parameters such as concrete mix design and cement type, the technical service team can use the software to find an alternative solution that better fits the customer needs. In particular, a solution using 280 kg/m^3 CEM I and 100 kg/m^3 fly ash using chilled water (10°C, w/(c+0.4FA)=0.49) as mixing water would be a suitable alternative to have a similar temperature regime as in the 3.0 m thick element, which fulfills the requirements of a C45/55.

3.3. Case 3: Water lock Bolzum – Model Validation

In 2008 Holcim Germany was involved in the new construction of water lock Bolzum, which is part of the Mittelland channel, an important European water transport pathway. Part of structure consisted of a 200 m long and 3.0 m thick concrete bottom slab. The concrete was designed as C25/30 and had to fulfill very strict additional requirements of ZTV-W-LB 215, a German standard for massive concrete elements used for water construction. One parameter was that the quasi-adiabatic temperature rise of the concrete is restricted to $\Delta T_{qadibat,7d} \leq 36°C$ under the condition that the maximum quasi-adiabatic temperature $\Delta T_{qadibat,7d} + T_{fresh\ concrete} \leq 56°C$. To fulfill the requirements an initial concrete mix design with 270 kg/m^3 CEM III/B and 80 kg/m^3 of fly ash with a w/b ratio of 0.54 (k value of fly ash = 0.4) was used. For more details please check [9] .

According to ZTV-W-LB215, the compliance of the concrete with the temperature specifications has to be proven on quasi-adiabatic large-scale mock up trials on an isolated concrete cube (2.0 x 2.0 x 2.0 m^3; 36 cm EPS as insulation materials, see Fig. 8). We have used Holcim ConTemp^{TM} to back calculate the results of this trial. Specifically, we used the affinity hydration model to fit the available calorimetry data of the cement in order to use them as input for the FEM calculations of temperature evolution in the 8.0 m^3 concrete cube as shown in Fig. 10.

Fig. 8 8.0 m^3 concrete block used for large-scale validation according to ZTV-W-LB215 (Adapted from [9])

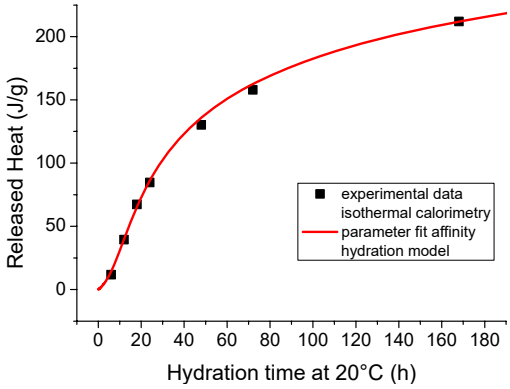


Fig. 9 Best fit of the affinity hydration model to experimental calorimetry data of the used CEM III/B

Based on the boundary conditions of the concrete test (fresh concrete temperature 23°C, 36 cm EPS insulation (λ = 0.033 $Wm^{-1}K^{-1}$), ambient temperature of 17.5±5.5°C, and the hydration curve shown in Fig. 9, we calculated the temperature evolution in the center of the concrete block. A good assessment of the activation energy of the used cement is necessary since it will impact the calculated results significantly. With an estimated activation energy $E_{a,CEM\ III/B}$ ~48 kJ/mol of the used slag cement, we could reproduce the experimental results quite well, as demonstrated in Fig. 10.

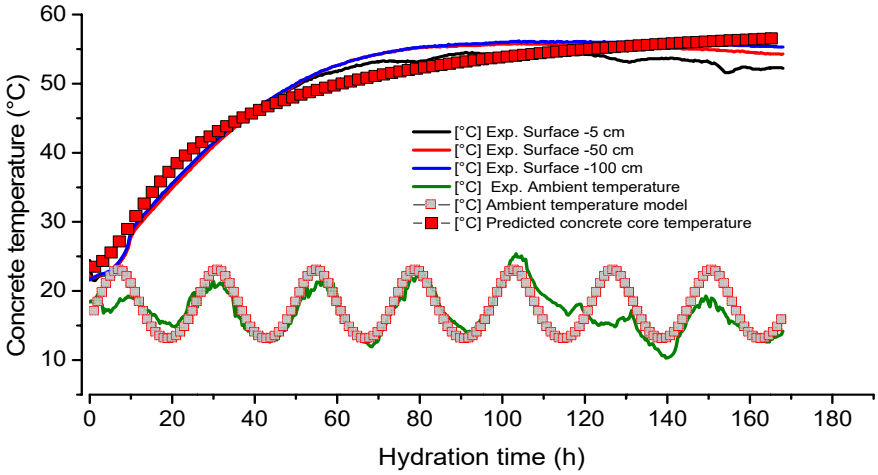


Fig. 10 Comparison of measured and predicted heat evolution of the 8.0 m^3 concrete cube used for validation tests according to ZTV-W-LB215

4. Summary and Conclusions

Holcim ConTemp™ integrates up-to-date research in cementitious material and software development. The software demonstrated that the combination of a proper mathematical formulation and a suitable affinity model for hydrating concrete is applicable to various shapes and sizes. The upscaling of small laboratory experiments to large-scale massive structures provides several advantages such as time-efficient simulation, virtual testing, and selection of suitable concrete mix over traditional empirical methods based on costly and tedious large-scale concrete mockup tests.

Table 3 summarizes a number of cases where we successfully used the Holcim ConTemp™. The validation proves the proposed approach, indicating that ConTemp™ enables fitting relevant cement hydration parameters based on inexpensive semi-adiabatic measurements or isothermal calorimetry tests and simulating temperature evolution in mass concrete with sufficient accuracy.

Tab. 3:
Summary of successful application and validation tests using Holcim ConTemp™

Case Study	**CH**	**DE**	**CH**	**LK**				**VN**
Volume	1m^3	12m^3	>100m^3	1.5m^3	27m^3	76m^3	128m^3	12m^3
Calibration [2)]	SA & IC	IC	IC	SA				SA
$T_{max,\ in\ situ}$ (°C)	49.6	54.6	58.0	66.5	59.5	73.5	70.1	61.4
$T_{max,ConTemp}$ (°C)	47.3	56.2	59.2	64.0	57.5	71.0	71.7	60.6
%Error	**4.6%**	**2.9%**	**2.1%**	**3.8%**	**3.4%**	**3.4%**	**2.2%**	**1.3%**

[2)] SA: Semi-adiabatic; IC: isothermal calorimetry

Finally, the tool enables not only predicting concrete temperature evolution but also virtually customizing, pre-testing, and optimizing several concrete mix designs in order to fulfill the performance requirements. In addition, the software can be used as training tool to customers to show the impact of cement type and concrete mix design on concrete temperature. Altogether, Holcim ConTemp^{TM} permits us to offer to our customers a valued added solution suitable for optimizing mass concrete performance.

5. References

[1] B. Patzak. OOFEM project home page. http://www.oofem.org, CTU in Prague, Faculty of Civil Engineering, Prague, since 2000.

[2] Cervera M, Oliver J, Prato T (1999) Thermo-chemo– mechanical model for concrete. I: hydration and aging. J Eng Mech ASCE 125(9):1018–1027

[3] Gawin D, Pesavento F, Schrefler BA (2006) Hygro-thermo- chemo-mechanical modelling of concrete at early ages and beyond. Part I: hydration and hygro-thermal phenomena. Int J Numer Methods Eng 67(3):299–331

[4] J. H. Lienhard and J. H. Lienhard. A heat transfer textbook. Phlogiston Press, Cambridge, 2008

[5] B.-L. Wang and Y.-W. Mai. Transient one-dimensional heat conduction problems solved by finite element. International Journal of Mechanical Sciences, 47(2):303–317, 2005

[6] Šmilauer, V.: Multiscale hierarchical modeling of hydrating concrete. Saxe-Coburg Publications, 2014

[7] Šmilauer, V., Krejčí, T.: Multiscale Model for Temperature Distribution in Hydrating Concrete.International Journal for Multiscale Computational Engineering 7(2):135-151, 2009

[8] Šmilauer, V., Zobal, O., Bittnar, Z., Hela, R., Snop, R., Donat, P.: Využití úletových popílků pro betonáž masivních konstrukcí. BETON-technologie, konstrukce, sanace 14(2):60-65, 2014

[9] Marquardt, V.I.; Kallweit, K-D; Flöter, H.; Wallheinke, B.: Neubau der Schleuse Bolzum Herausforderungen im Wasserbau, Beton-Informationen 53(2):15-23, 2013

Authors:

Dr.-Ing. Thomas Matschei
Holcim Technology Ltd
Innovation - Product Technology
Im Schachen 5113 Holderbank, CH
thomas.matschei@holcim.com

Ing. Wilson Ricardo Leal da Silva, Ph.D.
Czech Technical University in Prague
Faculty of Civil Engineering
Department of Mechanics
Thakurova 7, 166 29 Prague 6, CZ
wilson.silva@fsv.cvut.cz

Thushara Priyadarshana
Manager - Concrete Innovation & Appliction
Holcim Sri Lanka
Colombo/ Sri Lanka
thushara.priyadarshana@holcim.com

Nandana Amunuthuduwa
Planning manager
Access Engineering PLC
Colombo/ Sri Lanka
nandana@accessengsl.com

Assoc. Prof. Ing. Vit Smilauer, Ph.D.
Czech Technical University in Prague
Faculty of Civil Engineering
Department of Mechanics
Thakurova 7, 166 29 Prague 6, CZ
smilauer@cml.fsv.cvut.cz

Arend, J., Wetzel, A., Middendorf, B.

DysCrete – Solarenergie aus Betonfassaden

1. Einleitung

Anfang der 90er Jahre entwickelten Wissenschaftler um den schweizer Professor Michael Grätzel ein neuartiges System zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrischen Strom: Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (*dye sensitized solar cell, DSSC)*.[1] Diese Innovation beschäftigt seitdem Wissenschaftler in der ganzen Welt die versuchen, die Leistung und die Lebensdauer des vielversprechenden Systems zu steigern, um diese Photovoltaiktechnik in der Praxis zu etablieren.[2]
Das Zugpferd der zukunftsträchtigen solaren Energiegewinnung sind die heute schon weitverbreiteten Solarzellen auf Siliciumbasis, deren bläuliche Erscheinung ein immer vertrauterer Anblick auf Häuserdächern oder in eigenes errichteten Solarparks ist. Den Vorteilen dieser etablierten Technik, die vor allem im verhältnismäßig hohen Wirkungsgrad und einer hohen Lebensdauer liegen, stehen Nachteile gegenüber, die die Suche nach Alternativen bzw. ergänzenden Systemen rechtfertigen: Die Herstellung von Siliciumsolarzellen ist sehr energieaufwendig und benötigt, unter anderem für die Dotierung des halbleitenden Siliciums, teure Ressourcen und Herstellungsverfahren. In diesen Punkten sind Farbstoffsolarzellen den gängigen Systemen überlegen, da sie ressourcenschonendender und generell einfacher hergestellt werden können.[3] Leistungseinbußen bei steigender Temperatur sind bei Farbstoffsolarzellen deutlich schwächer ausgeprägt. Darüber hinaus ist der Leistungsrückgang bei diffusem Strahlungseinfall bei DSSCs geringer als bei Siliciumzellen, was das potentielle Anwendungsspektrum von Photovoltaikanlagen erweitert. Da Siliciumzellen nur bei relativ steilem Einfallswinkel der Sonnenstrahlen ihr volles Leistungspotential entfalten können, ist eine Montage der Module mit südlicher Ausrichtung erforderlich. Das begrenzt die potentielle, photovoltaisch nutzbare Fläche wie z. B. südwärts orientierte Hausdächer. Das gilt zwar nicht für Solarparks, jedoch ist fraglich, ob die dafür benötigten Areale nicht beispielsweise agrarwirtschaftlich besser zu nutzen wären.
An diesem Punkt setzt das von der *Forschungsinitiative Zukunft Bau* geförderte Projekt „*DysCrete*“ an: Urbane Flächen, wie Betonfassaden, die mit herkömmlichen Solarzellen nicht wirtschaftlich sinnvoll zu nutzen sind, sollen mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen funktionalisiert werden und einen Beitrag zur nachhaltigen Energiegewinnung leisten. Dazu müssen Wege gefunden werden, das Schichtsystem der DSSCs, auf dessen Aufbau und Funktion im Folgenden noch detaillierter eingegangen wird, möglichst kostengünstig und großflächig auf Betonsubstrate aufzubringen. Es wird untersucht, in wie fern Beton überhaupt als Trägermaterial geeignet und wieweit es mit einfachen und dadurch günstigen Sprüh- oder Druckverfahren möglich ist, Farbstoffsolarzellen herzustellen, deren Leistungsvermögen eine Applikation in der Praxis sinnvoll werden lässt. Der Großteil der aktuellen Forschung an DSSCs konzentriert sich auf eine Leistungs- und Lebensdauersteigerung der Zellen durch eine Optimierung der Einzelkomponenten und des Schichtaufbaus, die im Allgemeinen mit einer Zunahme der Zellenkomplexität und

dadurch mit gesteigertem Herstellungsaufwand und Kosten einhergeht. Resultat sind oft sehr kleine (< 1 cm^2), hochentwickelte Prototypen, die unter Laborbedingungen zwar Wirkungsgrade von über 10% erreichen können, deren Upscaling aber noch mit großen Herausforderungen und Leistungseinbußen verbunden ist.[2] Im Projekt „*DysCrete*“ wird die Herangehensweise verfolgt, nach einem Mittelweg zwischen einfacher Herstellung und Leistungsfähigkeit zu suchen. Ziel der Bemühungen ist eine auf der Farbstoffsolarzelle basierende Applikation, die durch kostengünstigen und großflächigen Einsatz auf sonst ungenutzten (Gebäude-)Flächen trotz geringer Wirkungsgrade ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist und damit aktuell gängige Photovoltaiktechniken ergänzt.

2. Funktion und Aufbau

DSSCs oder auch Grätzel-Zellen (nach ihrem Erfinder Michael Grätzel) besitzen auf Grund der geschickten Kombination verschiedener Materialen die Fähigkeit, mit Hilfe von Lichtenergie eine Ladungstrennung herbeizuführen und dadurch einen elektrischen Strom zu erzeugen. Zentraler Bestandteil dieser Zellen ist ein anorganischer Halbleiter, der farbstoffsensibilisiert ist, d.h. an dessen Oberfläche Farbstoffmoleküle adsorbiert sind. Auf Grund der Größe der Bandlücke, also dem energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, absorbiert der üblicherweise verwendete Halbleiter Titandioxid (TiO_2) nur relativ energiereiche Strahlung am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektralbereichs (naher UV). Für die Aufnahme der solaren Strahlungsenergie ist der Farbstoff zuständig. Um einen möglichst großen Teil der einfallenden Strahlung nutzen zu können, muss möglichst viel Farbstoff an den Halbleiter gebunden sein. Deshalb wird nanokristallines TiO_2 verwendet, womit eine nanoporöse Schicht erzeugen werden kann, wodurch die aktive Oberfläche extrem vergrößert wird. Durch Absorption eines Photons gewisser Wellenlänge wird der Farbstoff in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt (Abb. 1, links, **I**). Das Farbstoffmolekül ist so gewählt, dass die Energie des angeregten Zustands des Farbstoffs oberhalb des Energieniveaus des Halbleiterleitungsbands liegt. Dadurch kann ein Elektron vom Farbstoff in das Leitungsband injiziert werden, wobei das Molekül oxidiert wird. Das Elektron wird zur Photoanode transportiert, wobei es sich um eine leitende, transparente Schicht handelt, durch die normalerweise die Strahlung einfällt (**II**). Um eine kontinuierliche Funktion des Systems zu gewährleisten, muss der oxidierte Farbstoff wieder reduziert und dadurch in seinen Ausgangszustand versetzt werden. Diese Aufgabe wird von einem Elektrolyt (Redox-Paar) oder einem Lochleiter (solid-state-Zelle) übernommen, der in Kontakt mit der Gegenelektrode steht (**III**). Als Beispiel für ein verwendetes Redox-Paar ist Iod/Triiodid (I_2/I_3^-) zu nennen. Der oxidierte Farbstoff wird durch Reaktion mit gelöstem Triiodid reduziert, wobei elementares Iod entsteht. Die Regeneration des Elektrolyten findet an der Gegenelektrode statt, die durch Elektronenabgabe Iod zu Triiodid reduziert (**IV**). DSSCs bestehen also aus einem Schichtsystem von Photoanode, farbstoffsensibilisiertem Halbleiter, Elektrolyt und Gegenelektrode. Werden

Photoanode und Gegenelektrode leitend verbunden, ist der Kreislauf geschlossen und elektrische Energie kann gewonnen werden.
DysCrete verwendet diesen Schichtaufbau, kehrt jedoch die Anordnung aus produktionstechnischen Gründen um. Als Substrat dient ultrahochfester Beton (UHPC, ultra high performance concrete), da dieser eine sehr topographiearme, dichte Oberfläche aufweist. Dies ist entscheidend für die Funktion der Zelle, da nur so eine dünne Schicht des Halbleiters homogen und eben aufgebracht werden kann, wobei eine Schichtdicke von 10-20 µm angestrebt wird. Um die erforderliche elektrische Leitfähigkeit des Betonsubstrats zu generieren, wird Graphitpulver verwendet, dass, alkalisilikatisch gebunden, eine stabile Schicht auf der Betonoberfläche bildet. Auf diese Graphitschicht wird die nanoporösen TiO_2-Schicht aufgetragen und mit Farbstofflösung versetzt. Nach der Evaporation des Lösungsmittels wird der Elektrolyt eingebracht und die Zelle mit einer transparenten, leitfähigen Schicht als Gegenelektrode abgeschlossen (i.d.R. Indiumzinnoxid-beschichtetes (ITO-) oder allgemeiner *transparent conductive oxide* (TCO-)Glas). Die Strahlung tritt also nicht wie beim herkömmlichen Zellenaufbau durch die Photoanode, sondern durch die transparente Gegenelektrode in die Zelle ein (Abb. 1, rechts).

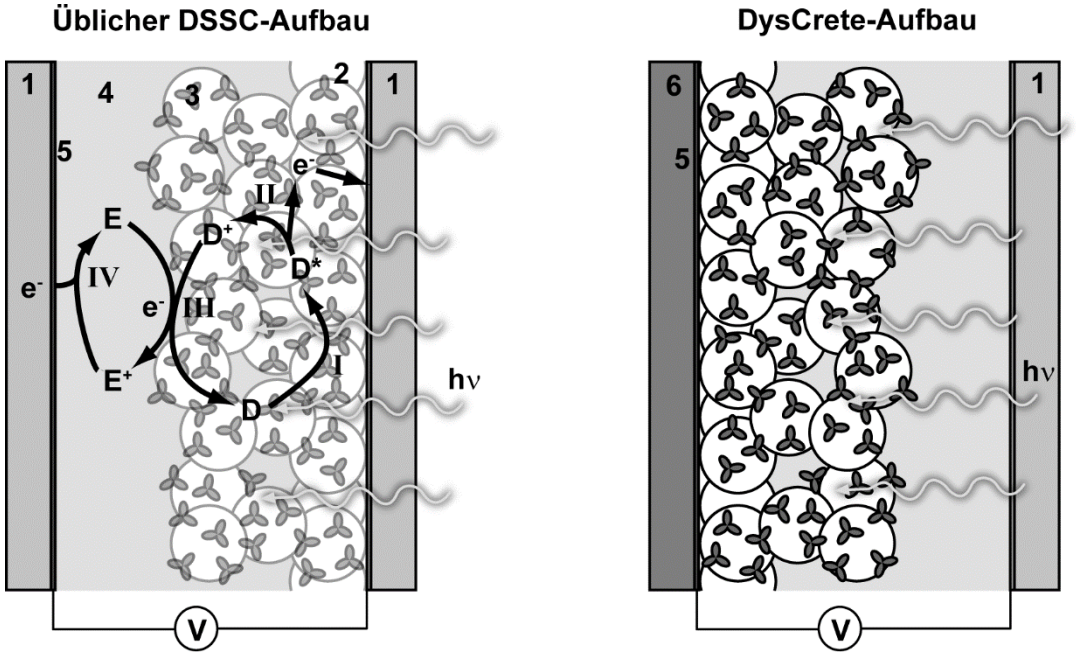


Abb. 1: Gegenüberstellung üblicher DSSC-Aufbau (links) und *DysCrete*
Schema der Stromerzeugung: **I** Absorption des Photons, **II** Elektronentransfer, **III** Reduktion des Farbstoffs, **IV** Regeneration des Elektrolyten
Komponenten: **1** Leitfähig beschichtetes Glas, **2** Titandioxid, **3** Farbstoff, **4** Elektrolyt, **5** Graphitschicht, **6** Ultrahochfester Beton

3. Experimenteller Teil

3.1 Beton-Substrat

UHPC zeichnet sich durch eine hohe Packungsdichte aus, die mit einer geringen Porosität einhergeht. Dadurch ist das kapillare Saugverhalten des ausgehärteten Betonsteins im Vergleich zu anderen Betonen deutlich reduziert. Wird ein flüssiger Elektrolyt verwendet, wird dieser deutlich weniger in die Betonmatrix gesaugt, was von großer Wichtigkeit für die Funktion und Lebensdauer der *DysCrete*-Zelle ist.

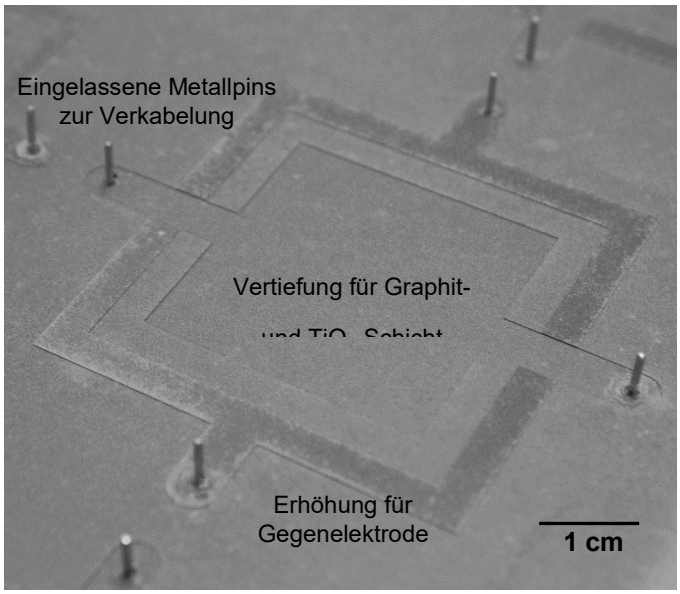


Abb. 2: Strukturiertes Betonsubstrat mit Metallkontakten

Darüber hinaus lassen sich mit dem verwendeten, feinkörnigen und fließfähigen UHPC-Mörtel (Tab. 1) bei entsprechend präparierter Schalung filigrane Topografiestrukturen abbilden, sodass bereits auf dem Betonsubstrat die Zellform und die benötigten Schichtabstände und –dicken vordefiniert werden können (Abb. 2). Bei Verwendung von Plexiglas oder PE-Folie als Schalung bzw. Schalhaut können extrem glatte und dichte Betonoberflächen erzeugt werden, die für den Aufbau des dünnen Schichtsystems erforderlich sind.

Tab. 1: Zusammensetzung des UHPC-Mörtels

Komponente	**Massenanteil**
Zement (CEM I 52,5 R SR3/NA)	34%
Silikastaub (unkompaktiert)	8%
Quarzmehl W12	10%
Quarzsand 0,125 mm/0,5 mm	47%
Fließmittel (Polycarboxylatether)	1%
Wasser (bezogen auf Feststoffe)	10%

3.2 Graphit-Schicht

Graphit hat sich als günstiges und je nach Anwendung leicht zu verarbeitendes, elektrisch leitfähiges Material etabliert. In Verbindung mit Alkalisilikat-Lösung, auch „Wasserglas“ genannt, kann Graphitpulver zu einer Paste bzw. sprühfähigen Suspension verarbeitet werden, die als dünne, aber stabile Schicht auf den Beton aufgebracht werden und so eine Elektrode bilden kann. Bei einer Schichtdicke von ca. 50 µm weist die Graphitschicht, die im ausgehärteten Zustand zu 50% aus Graphit und 50% Alkalisilikat besteht, einen Flächenwiderstand von ca. 10 Ω/sq auf. Damit ist die Graphitbetonelektrode ähnlich gut elektrische leitfähig, wie TCO-beschichtetes Glas, das im Allgemeinen als Gegenelektrode verwendet wird.

3.3 Farbstoffsensibilisierte Titandioxid-Schicht

Die einfachste und gängigste Methode, die Funktionsschicht einer DSSC herzustellen, ist das Auftragen einer kolloidalen Titandioxidsuspension auf eine TCO-Glaselektrode mit Hilfe der *Doctors-blade*-Methode.[4] Dabei wird die Suspension auf TOC-Glas aufgebracht und mittels eines Glasstabes oder Klinge zu einer dünnen Schicht ausgezogen. Anschließend erfolgt ein Sinterprozess, bei dem die Probe auf ca. 450 °C erhitzt wird, um die TiO_2-Partikel miteinander zu „verbacken“, um einerseits eine mechanisch stabile Schicht zu gengerieren und zum anderen den Kontakt zwischen den Partikeln zu verbessern, was den späteren Elektronentransport erleichtert. Anschließend wird das Präparat für einige Stunden in eine Farbstofflösung eingelegt, sodass die Farbstoffmoleküle an der TiO_2-Oberfläche adsorbieren können. Nach dem nicht gebundener Farbstoff durch einen Waschprozess entfernt wird und die Probe getrocknet ist, kann sie als Photoanode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendet werden.

Im Hinblick auf eine einfache und großflächige Applikation wird bei *DysCrete* eine andere Methode der Funktionsschichterzeugung erprobt: Die Titandioxidsuspension wird in einem Sprühverfahren mittels Air-brush aufgetragen. Darüber hinaus wird auf den Sinterprozess verzichtet, da dieser energieintensiv und im Bezug auf größere Betonsubstrate problematisch ist. Da ohne Sintern jedoch keine stabile, reine Titandioxid-schicht erzeugt werden konnte, muss ein Bindemittel verwendet werden. Wie auch bei der Graphitschicht kommt Wasserglas zum Einsatz, dass der Suspension mit einem Anteil von 25% bezogen auf den Feststoffgehalt zugesetzt wird. Nach dem Aushärten der Schicht wird eine 0.3 millimolare, ethanolische Lösung des vielfach verwendeten Farbstoffs cis-Bis-(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II), in der Literatur auch als N3 bezeichnet, aufgesprüht.[5] Das Sprühverfahren wurde automatisiert, indem ein Air-brush-Sprühkopf konstruiert und an ein CNC-System montiert wurde (Abb. 3).

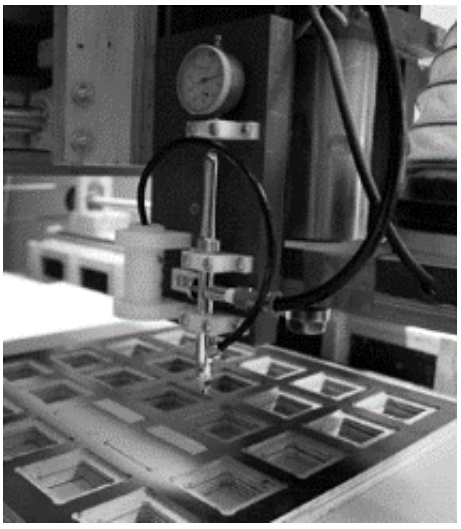


Abb. 3: CNC-System mit Air-brush-Sprühkopf

3.4 Elektrolyt

Als Elektrolyt wird eine Lösung von 0.5 M Kaliumiodid und 0.05 M Iod in Ethylenglykol verwendet. Die Lösung kann entweder im Sprühverfahren auf die farbstoffsensibilisierte Titandioxidschicht aufgebracht werden oder bei Verwendung einer Glasgegenelektrode nach deren Montage in den gebildeten Zwischenraum gespritzt werden.

Alternativ wird ein Elektrolyt mit erhöhter Viskosität untersucht. Dazu werden 1 M Lithiumperchlorat und 0.5 M Kupferiodid in Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Flüssigkeit mit 20 % Polyethylenglykol zu einem Gel eingedickt.[6] Die Viskosität ist so gewählt, dass der Gelelektrolyt im Sprühverfahren aufgebracht werden kann.

3.5 Gegenelektrode

Das gängigste Material, das als Gegenelektrode bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt wird, ist TOC-Glas. Für *DysCrete* ist die Verwendung von leitfähigem Glas jedoch nicht erwünscht, weil im Hinblick auf eine Anwendung auf Gebäudefassaden die Betonoptik verloren gehen würde oder direkt andere glasbasierte Photovoltaiksysteme verwendet werden könnten. Darüber hinaus stellt das Material einen beträchtlichen Kostenfaktor dar.
Alternativ werden deshalb weitere transparente, aber leitfähige Stoffe erprobt. Das Polymer Poly-(3,4-ethylendioxythiophen)-poly(styrensulfonat) (PEDOT:PSS) weist zwar eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit als TCO-Glas auf, wäre aber als ebenfalls sprühfähige Komponente ideal für *DysCrete*. Ein Material mit besserer Leitfähigkeit stellt ein Vlies aus Carbonfasen mit Polymermatrix dar, das als Elektrode auf die Elektrolytschicht gelegt werden kann. In beiden Fällen ist die Verwendung des Gelelektrolyten und eine weitere Schicht aus Polymer oder Folie zum Schutz vor Evaporation und äußeren Einflüssen erforderlich.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von *DysCrete* wurden Probekörper hergestellt, die schrittweise die Unterschiede zwischen herkömmlicher Farbstoffsolarzelle und *DysCrete*-Zellen nachvollziehen lassen. Dabei wurden die Zellen zunächst in einem vereinfachten Verfahren charakterisiert: Zur Belichtung kam eine 100 W Halogenlampe zum Einsatz, sodass Photostrom und –spannung mit Hilfe eines Multimeters gemessen werden konnte. Das Verfahren ist weniger aussagekräftig, als die Erzeugung einer Strom-Spannungskennlinie an einem Solarsimulator, lässt aber auf einfache Weise Rückschlüsse auf die Leistungsfähigkeit der Zellen zu. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Zell-Setups beschrieben und die gemessenen Werte für Strom und Spannung sowie die Lebensdauer, also die Zeit, in der eine Funktion der Zellen beobachtete werden konnte, diskutiert.

4.1 Vergleichssystem

Für die Vergleichszelle nach herkömmlicher DSSC-Bauweise wird als Photoanode ein TCO-Glasträger der Firma Solaronix verwendet. Auf diese Trägerglasplatte wird eine 1x1 cm große Titandioxidschicht aufgebracht und anschließend gesintert. Der Probekörper wird für 24 Stunden in eine ethanolische Lösung des Farbstoffs N3 eingelegt. Als Elektrolyt kommt der Iod/Triiodid-Elektrolyt mit Ethylenglykol zum Einsatz. Als Zellenkathode wird ebenfalls ein Solaronix ITO-Glasträger eingesetzt. Es wird direkt die Photoanode belichtet, sodass das Licht nicht den Elektrolyt passieren muss.

Tab. 2: Messwerte der Zelle mit üblichem DSSC-Aufbau

Zeit [h]	0.5	5	10	24
Spannung [mV]	420	390	380	365
Photostrom [µA]	16	10	5	1

Die erzeugte Spannung zeigt sich als vergleichsweise stabil, während der Photostrom im Laufe der Zeit deutlich abnimmt. Zum einen ist dies auf den Verzicht auf eine Platinschicht auf der Gegenelektrode, der die Regenerationsreaktion des Elektrolyten katalysiert, zurückzuführen und zum anderen auf Degradationsprozesse von Farbstoff und Elektrolyt.

4.2 Probekörper 2

Zur generellen Prüfung der Eignung der verwendeten Betonelektroden wird bei dieser Zelle die Glas-Gegenelektrode durch ein graphitbeschichtetes Betonsubstrat ersetzt und analog zum Vergleichssystem die Photoanode direkt belichtet:

Tab. 3: Messwerte der Zelle mit Betonelektrode

Zeit [h]	0.5	5	10	24
Spannung [mV]	380	353	324	42
Photostrom [µA]	41	21	16	1

Der zunächst hohe Photostrom lässt sich durch die katalytische Wirkung des Graphits erklären, der die Regeneration des Elektrolyten unterstützt. Jedoch ist zu vermuten, dass der flüssige Elektrolyt nach einiger Zeit zu einem gewissen Teil von der Betonmatrix aufgenommen wird, was die Lebensdauer limitiert.

4.3 Probekörper 3

Der Aufbau von Probekörper 3 ist identisch zu Probekörper 2. Die Photoanode wird jedoch nicht in die Farbstofflösung eingelegt, sondern im Airbrush-Verfahren mit der Farbstofflösung Lösung besprüht.

Tab. 4: Messwerte der Zelle mit Betonelektrode und gesprühter Farbstofflösung

Zeit [h]	0.5	5	10	24
Spannung [mV]	280	212	147	42
Photostrom [µA]	3	1	0	0

Die im Vergleich zu Probekörper 2 schlechteren Ergebnisse zeigen, dass durch das gewählte Sprühverfahren vermutlich auf Grund einer schlechteren Farbstoff-Titandioxidbindung Leistungseinbußen zu verzeichnen sind. In wie fern diese sich durch Modifikation des Herstellungsverfahrens reduzieren lassen, muss weiter untersucht werden.

4.4 Probekörper 4

Zur Untersuchung des Einflusses des Sinterprozesses wurde bei dieser Probe darauf verzichtet und die Titandioxidschicht stattdessen alkalisilikatisch gebunden.

Tab. 5: Messwerte der Zelle mit Betonelektrode und alkalisilikatisch gebundener TiO_2-Schicht mit aufgesprühter Farbstofflösung

Zeit [h]	0.5	5	10	24
Spannung [mV]	128	45	12	0
Photostrom [µA]	1	0.3	0	0

Bei dieser Zelle haben sich Photostrom- und spannung im Vergleich zum baugleichen, aber gesinterten Probekörper 3 mehr als halbiert. Dieses Resultat ist auf einen schlechteren Partikelkontakt innerhalb der Halbleiterschicht zurückzuführen. Darüber hinaus weist die Reduzierung der Lebensdauer auf eine beschleunigte Degradation des Elektrolyten hin, die auf Reaktionen mit dem Wasserglas schließen lassen. Es ist fraglich, ob diese negativen Auswirkungen im Interesse einer Leistungsoptimierung verringert werden können, oder ob ein völlig neuer Ansatz gefunden werden muss.

4.5 *DysCrete*-Zelle

Dieser Probekörper entspricht dem *DysCrete*-Aufbau. Graphit- und Titandioxidschicht wurden mit Wasserglas gebunden auf das Betonsubstrat aufgebracht (Air-brush). Zu den bisher gezeigten Defiziten kommt in diesem Fall der Umstand, dass das Licht den Elektrolyt passieren muss, was zu einer weiteren Halbierung der Zellleistung führt. Dadurch ist auch der Zeitpunkt, bei dem keine Funktion der Zelle mehr festgestellt werden kann, früher erreicht.

Tab. 6: Messwerte der Zelle mit *DysCrete*-Setup

Zeit [h]	0.5	5	10	24
Spannung [mV]	58	20	0	0
Photostrom [µA]	0,3	0.1	0	0

Bei Erhaltung des *DysCrete*-Aufbaus könnte dieses Defizit lediglich durch die Verwendung eines transparenteren Elektrolyten reduziert werden. Da der verwendete Iod/Triiodid-Elektrolyt der effizienteste für die Regeneration des Farbstoffs N3 ist, würden dadurch wahrscheinlich weitere Einbußen entstehen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass eine praktische Anwendung von *DysCrete* noch mit einigem Forschungs- und Optimierungsaufwand einhergeht, aber auch, dass das Konzept prinzipiell funktioniert. Prototypen mit alternativen Gegenelektroden weisen ebenfalls eine Funktionsfähigkeit auf. Es muss ergründet werden, in wie weit sich die Leistungseinbußen, die konzeptionell mit dem *DysCrete*-Setup einhergehen, verringern lassen, um eine sinnvolle Photovoltaiktechnik zu etablieren.

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films", *Nature* **1991**, *353*, 737–740.

[2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.

[3] H. S. Jung, J.-K. Lee, "Dye Sensitized Solar Cells for Economically Viable Photovoltaic Systems", *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1682–1693.

[4] T.-V. Nguyen, H.-C. Lee, O.-B. Yang, "The effect of pre-thermal treatment of TiO2 nano-particles on the performances of dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 967–981.
[5] M. Grätzel, "Conversion of Light to Electricity by cis-X2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO2 Electrodes", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
[6] J. Chen, J. Xia, K. Fan, T. Peng, "A novel CuI-based iodine-free gel electrolyte for dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 5554–5560.

D.M.A. Huiskes, A. Keulen, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers

Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete

1. Introduction

The development of ultra-lightweight geopolymer concrete (ULWG) with a reasonable compressive strength for load bearing purposes and a low thermal conductivity (TC) is assessed. Ultra-lightweight Ordinary Portland Cement (OPC) concretes (ULWC) has shown its advantages in pilot scale in e.g. Switzerland and Germany, where it is used in monolithic building structures with the required load bearing and thermal insulation properties. The world-wide interest in geopolymer (GP) compared to OPC concretes intensifies due to its outstanding materials properties, low environmental impact and the use of industrial by-products. However, to the authors' knowledge, the inclusion of a GP binder in an ultra-lightweight concrete has not been addressed so far, despite its potential in the building industry. Therefore, it was the goal of this study to investigate the possibilities of ULWG, which is part of a broader research [1].

Some of the recipes are designed by applying the modified Andreasen and Andersen model and using the recipe of ULWC as a reference [2, 3]. The mineral precursor consists out of high quality industrial minerals which are activated by sodium hydroxide solution. In combination with lightweight expanded glass aggregates (LWA) it is mixed into concrete. Within the mix designs the effect of the liquid/binder (L/B) ratio and the application of an air entraining agent (AEA) on the density, compressive strength and TC are investigated. The final targets set in this study are generating a fresh concrete with a proper workability, a 28-day compressive strength ≥ 10 MPa and a TC ≤ 0.12 W/(m·K).

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

A mineral precursor (70% powder coal fly ash (PCFA), 30% ground granulates blast furnace slag (GGBS), pre-mixed by mass) was activated by a 3 M NaOH solution. Furthermore, a specially developed geopolymer additive (identified as Ad.1) was used with a fixed dosage of 1.5 kg/m^3. The blended water, NaOH and Ad.1 was addressed as liquid in this study. In addition, an air entraining agent (AEA) was applied in certain recipes (3 kg/m^3). The binder and highly porous lightweight aggregates (LWA) of Liaver constitute the ULWG. These LWA contribute to a low density, low TC and relatively high compressive strength, as is demonstrated in [2]. To prepare the mixtures, the water, NaOH, AEA (if any) and additive were blended. The mineral binder and LWA were mixed in a concrete mixer (Atika-180 220 volt, 180 liter) and the liquid was added while the solids were being blended. The fresh concrete is poured into steel moulds and the samples were covered with foil and stored at ± 20 °C for 24 hours. Subsequently, the samples were demolded, covered in foil and cured

at ± 20 °C until the testing age. The compressive strength and TC (TC on oven-dry samples) were determined on 100x100x100 mm^3 samples. As stated, the effect of the liquid/binder ratio and the addition of an air entraining agent on the properties of the ULWC is investigated (mixture designs listed in Table 1).

Table 1: Recipes of ULWG mixtures (per m^3).

Mix	Mineral (kg)	Liquid (l)	NaOH (M)	SP (kg)	AEA (kg)	LWA (size in mm; amount in kg)				
						4-8	2-4	1-2	0.5-1	0.25-0.5
GP-A1	492	140	3	1.5	-	70	57	33	43	29
GP-A2	492	150	3	1.5	-	69	57	33	43	29
GP-A3	492	160	3	1.5	-	68	56	32	42	28
GP-A4	492	175	3	1.5	-	66	54	32	41	27
GP-B1	492	150	3	1.5	-	-	127	33	43	29
GP-B2	457	139	3	1.5	3	-	118	31	40	27

3. Results and discussion

3.1 Effect of liquid/binder ratio

The effect of the L/B ratios on the properties of ULWG is investigated (mixtures GP-A serie). In Figure 1, the slump flow is given of mixtures with varying liquid dosages at an equal binder content of 492 kg binder/m^3 mixture. In the previous research it is shown that the workability decreases at a lower liquid dosage [4, 5, 6, 7]. It is stated that the workability decreases from flowable to stiff and very stiff when the water-to-solid ratio decreases from 0.24 to 0.20 and 0.16 while the compressive strength increases from 30 to 60 MPa [4].

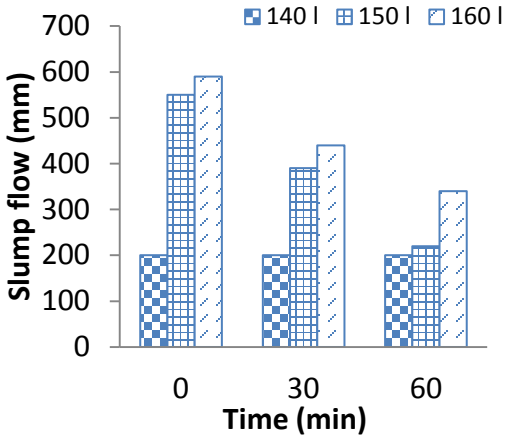


Figure 1: Slump flow of mixtures with varying liquid dosages and 492 kg binder/m^3 mixture

In this study it is shown that the workability decreases significantly from a 600 mm slump flow to a 200 mm slump flow (directly after mixing, t=0) when the liquid dosage decreases from 160 to 140 liter. This illustrates that for the ULWG composed in this study, the difference between a high and no workability is generated between a small range in L/B ratio of 0.28 to 0.33 (140-160 liter). It is remarkable that no workability is obtained at a relatively high L/B ratio (0.28) which is most likely caused by the liquid absorption of the LWA. This could also be the reason why the workability decreases significantly in time.

Figure 2: Appearance of ULWC after it has been sawn.

Nevertheless, it is noteworthy that the mixture was still easy to process. In Figure 2, the polished ULWC is given. It is illustrated that the LWA are distributed homogeneously over the sample. In Figure 3, the 28-day compressive strength and TC are given. It is illustrated that the compressive strength declines when the L/B ratio increases which is related to an increased porosity and decreased density. This is in good agreement with the previous research [5, 8, 9]. At higher L/B ratios the highest compressive strength is not generated since the excess of liquid dilutes the reactions as a consequence of the transportation of reaction products from the reaction zone and a higher porosity is obtained [10]. The compressive strength is comparable for the mixtures with 140 and 150 l liquid per m^3 mixture. It was expected that the compressive strength would be higher when the L/B ratio was lower. However, the workability of the mixture with 140 l liquid was poor (slump flow of 200 mm at t=0) which could result in a poor compaction which could explain the high standard deviation and lower average compressive strength than expected (Figure 1 and Figure 3).

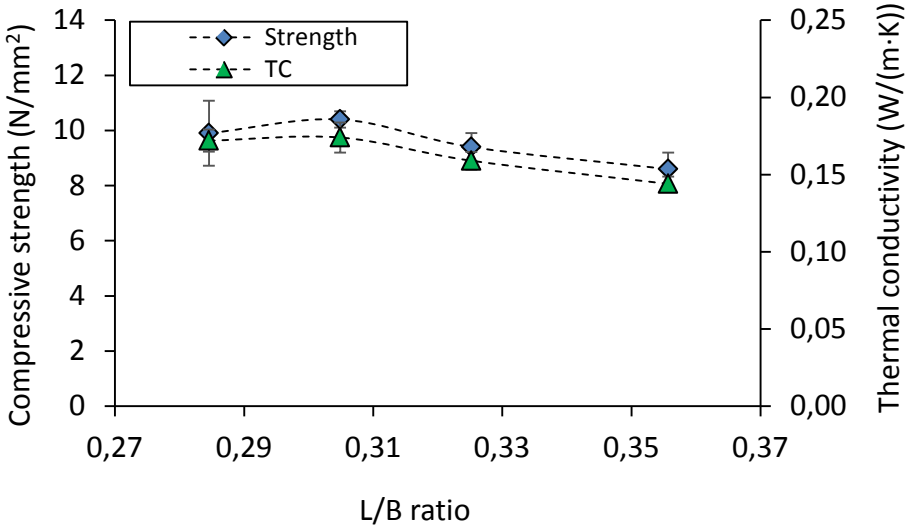


Figure 3: L/B ratio vs 28-day compressive strength and thermal conductivity

In agreement with the previous research, it is observed that the TC decreases at a higher L/B ratio and related increased porosity [11, 12]. It is remarkable that the decrease of the compressive strength and thermal conductivity occurs at a comparable proportion (21%) when the L/B ratio increases from 0.30 to 0.36 as illustrated in Figure 3.

3.2 Effect of air entraining agent

The effect of an air entraining agent (AEA) on the properties of the ULWG is investigated (mixtures GP-B serie). In Figure 4 the calculated, fresh (measured directly after mixing) and the oven-dry density is given. The fresh density is exceeding the calculated density which might be caused by the liquid absorption of the LWA. It is illustrated that when an AEA is applied, the fresh density decreases with 7.7% from 949 to 881 kg/m^3 due to the entrapped air in

the mixture which increases the porosity. This is in good agreement with the previous research [11, 12, 13].
Due to the decreased density, the TC decreases with 15% from 0.127 to 0.108 W/(m·K), which is also in good agreement with [11, 12, 14, 15].
Despite the positive influence of the AEA on the TC of ULWG, it has a negative influence on the compressive strength. The 28-day compressive strength declines with 16% from 11.5 to 9.7 MPa, as illustrated in Figure 5. Nevertheless, this is also in good agreement with the previous research and by applying the AEA in the mixture, the targets set in this study are achieved (ULWG with a TC ≤ 0.12 W/(m·K) and 28-day ≥ 10 MPa) [14, 15].

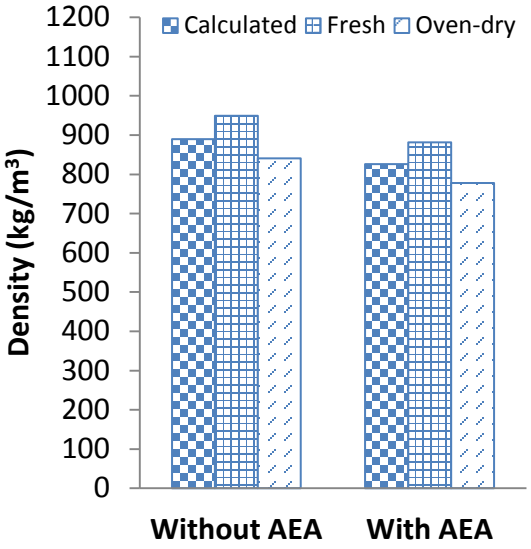


Figure 4: Densities of mixtures with and without an AEA

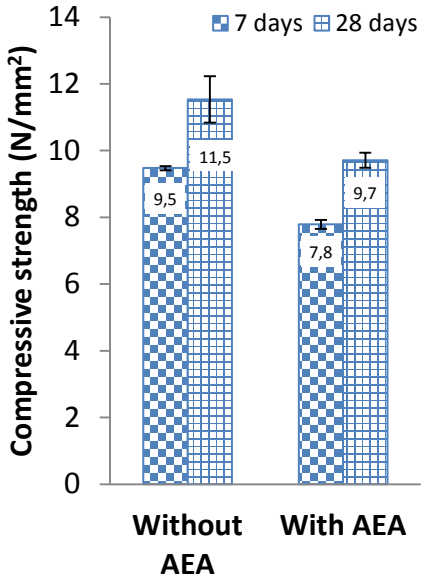


Figure 5: Compressive strength of mixtures with and without an AEA

3.3 Thermal conductivity versus 28-day compressive strength

An overall analysis is performed on the results obtained in this study and the previous research on (ultra-) lightweight concretes. In Figure 6, it is illustrated that the thermal conductivity decreases when the compressive strength declines which is caused by a decline in density and related increased porosity. This is in line with [12, 14, 15, 16]. Furthermore, the ULWG and ULWC have a lower TC at certain compressive strength classes compared to other lightweight concretes. A reason could be found in the applied LWA. In this study highly porous expanded glass LWA are applied with a relatively high compressive strength and a low thermal conductivity. In other researches, different types of LWA are applied, namely, expanded clay with a higher density or expanded glass particles and foam with a lower crushing resistance [17, 18, 19].
It is illustrated that it is possible to create a ULWG with a lower TC compared to ULWC at an equal compressive strength. It is observed in the previous research that the thermal conductivity decreases when part of the cement in cement based concretes is replaced by blast furnace slag or fly ash [20]. This is partly caused by the reduced density, however, these minerals have significantly

higher SiO_2 and lower CaO content compared to the applied cement. It is reported that due to the amorphous structure of silica a lower thermal conductivity could have been obtained [20]. Since the GP binder applied in this study is also significantly higher in SiO_2 and lower in CaO compared to cement, this could be the reason why the ULWG has a lower TC compared the of ULWC at a comparable compressive strength [20, 12, 21].

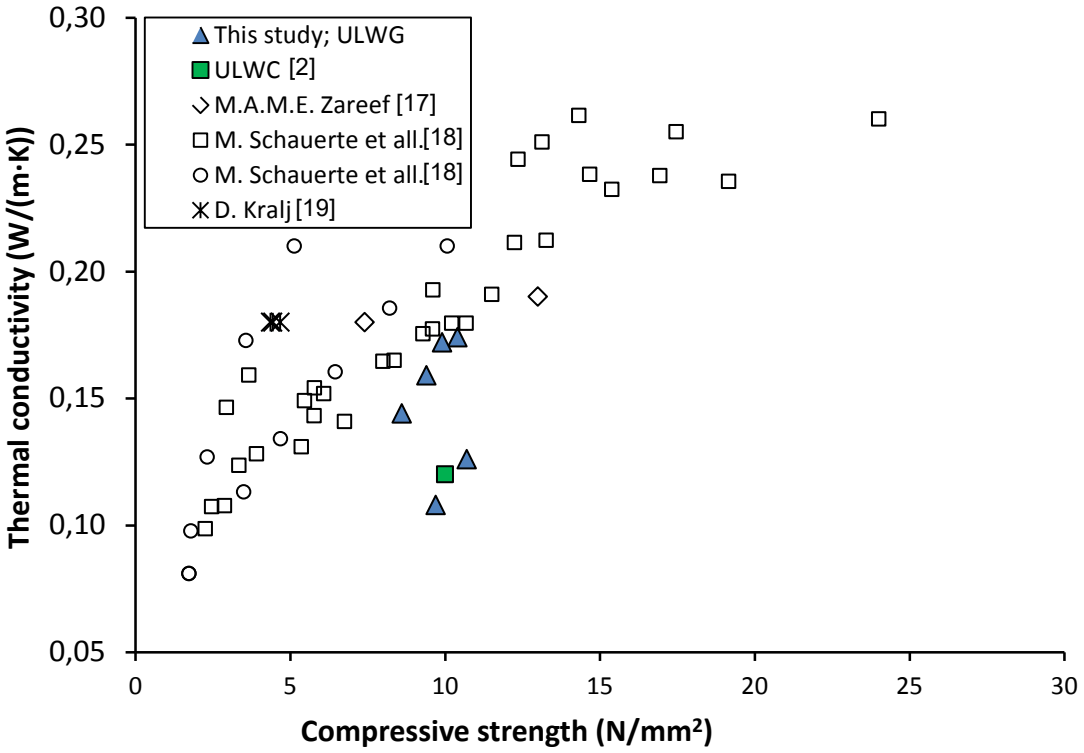


Figure 6: TC versus 28-day compressive strength compared with the previous research [2].

4 Conclusions

This study addresses part of a broader research after the design and performance of a new type of building material: ultra-lightweight geopolymer concrete (ULWG) [1]. The developed ULWG has improved properties compared to ULWC and other lightweight cement concretes. ULWG has a 10% lower thermal conductivity (decline from 0.12 to 0.108 W/(m·K)) compared to ULWC at an equal compressive strength of 10 MPa. Considering the compressive strength and thermal conductivity, this ULWG has a high potential in the building industry and could be used in monolithic building structures.

Subordinate to the main conclusion, it is observed that the TC and compressive strength decrease at a comparable proportion (21%) when the L/B ratio increases (0.30 to 0.36), which is related to an increased porosity. The workability is also very sensitive to the L/B ratio. Furthermore it is illustrated that the application of an AEA decreases the fresh density with 7.7% which resulted in a decrease in compressive strength and TC of about 15%.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to Van Gansewinkel Minerals, Cementbouw Mineralen and SQAPE Geopolymer technology as the main sponsors, all from The Netherlands. In addition, we thank the following persons for their laboratory support and technical assistance; P.J. Kakebeeke, D. Duprie and G. van den Berg. Furthermore, the authors wish to express their gratitude to the following companies for sponsoring the Building Materials research group at TU Eindhoven: Rijkswaterstaat Grote Projecten en Onderhoud; Graniet-Import Benelux; Kijlstra Betonmortel; Struyk Verwo; Attero; Enci; Rijkswaterstaat Zee en Delta-District Noord; Van Gansewinkel Minerals; BTE; V.d. Bosch Beton; Selor; GMB; Geochem Research; Icopal; BN International; Eltomation; Knauf Gips; Knauf insulation; Hess AAC Systems; Kronos; Joma; CRH Europe Sustainable Concrete Centre; Cement & Beton Centrum; Heros and Inashco (in chronological order of joining).

Literatur/ References

[1] D.M.A. Huiskes, A. Keulen, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, „Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete," *Submitted,* 2015.

[2] Q.L. Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, „Ultra-lightweight concrete: conceptual design and performance evaluation," *Cement and Concrete Composites,* 61 (2015) 18-28.

[3] A.H.M. Andreasen and J. Andersen, „Ueber die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten)," *Kolloid-Zeitschrift,* Bd. 50, pp. 217-288, 1930.

[4] B.V. Rangan, Department of Civil Engineering, Curtin University, Perth, Australia, „Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," Mumbai, India, December 2010.

[5] E.G.Nawy, Concrete Construction Engineering Handbook, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 24 June, 2008.

[6] J.L. Provis & J.S.J van Deventer, Geopolymers - Structure, Processing, Properties and Industrial Applications, Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2009.

[7] R. Siddique & M.I. Khan, Supplementary Cementing Materials; Ground Granulated Blast Furnace Slag, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011.

[8] D. Hardjito & B.V. Rangan, Curtin University of Technology, Perth, Australia, „Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete, Research Report GC1," Perth, 2005.

[9] D. Hardjito, S. E. Wallah, D.M.J. Sumajouw & B.V. Rangan, Faculty of Engineering and Computing, Curtin University of Technology, Perth, Australia, „Factors Infuencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," *Civil Engineering Dimension,* Bd. 6 (2), September 2004.

[10] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, „Synthesis and

characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers," *International Journal of Inorganic Materials,* Bd. 2, Nr. Elsevier, pp. 309-317, 2000.

[11] W.D.A. Rickard, L. Vickers & A. van Riessen, Center for Materials Research, Curtin University, Australia, „Performance of Fibre Reinforced, Low Density Metakaolin Geopolymers under Simulated Fire Conditions," *Applied Clay Science,* Bd. 73, 5 October 2012.

[12] A.G. Loudon, „The Thermal Properties of Lightweight Concretes," *The International Journal of Lightweigth Concrete,* Bd. 1, Nr. 2, pp. 71-85, 1979.

[13] T. Bakharev, J.G. Sanjayan & Y.B. Cheng, „Effect of Admixtures on Properties of Alkali-Activated Slag Concrete," *Cement and concrete research,* Bd. 30, 21 June,2000.

[14] C. Shi, P.V. Krivenko & D. Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Oxon, UK: Taylor & Frencis, 2006.

[15] R. Arellano Aguilar, O. Burciaga Díaz, J.I. Escalante García, Center of Research and Advanced Studies, Mexico, „Lightweight Concretes of Activated Metakaolin-Fy Ash Binders, with Blast Furnace Slag Aggregates," *Construction and Building Materials,* Bd. 24, 16 December 2010.

[16] Y. Zhao, J. Ye, X. Lu, M. Liu, Y. Lin, W. Gong & G. Ning, „Preparation of Sintered Foam Materials by Alkali-Activated Coal Fly Ash," *Journal of Hazardous Materials,* Bd. 174, 6 Septbemer 2009.

[17] M.A.M. El Zareef, „Conceptual and Structural Design of Builings Made of Lightweight and Infra-Lightweight Concrete," Berlin, 2010.

[18] M. Schauerte and R. Trettin, „Neue Schaumbetone mit Gesteigerten Mehanischen ind Physikalischen Eigenschaften," Bauhaus-Universitat Weimar, Weimar, Germany, 2012.

[19] D. Kralj, „Experimental Study of Recycling Lightweight Concrete with Aggregates Containing Expanded Glass," *Process Safety and Environmental Protection,* Bd. 87, pp. 267-273, 2009.

[20] R. Demirboga, Civil Engineering Department, A Tatürk University, Turkey, „Thermal conductivity and compressive strength of concrete incorporation with mineral admixtures," *Building and Environment,* Bd. 42, 13 June 2006.

[21] X.Fu and D.D.L.Chung, „Effect of Admixtures on Thermal and Thermomechanical Behavior of Cement Paste," *ACI Materials Journal,* 1999.

Autors:

D.M.A. Huiskes MSc.
A.Keulen MSc.
Dr. Q.L. Yu
Prof.dr.ir. H.J.H Brouwers
Faculty of the Built Environment
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands
d.m.a.huiskes@tue.nl
q.yu@bwk.tue.nl

A.Keulen MSc.
Van Gansewinkel Minerals
Flight Forum 240
P.O. Box 2230
5600 CE Eindhoven
The Netherlands
arno.keulen@vangansewinkel.com

Neunzig, C., Schmidt, S., Jasper, D., Schulleri, R., Brameshuber, W., Brecher, C.

Zementgebundener Beton unter hochdynamischer Beanspruchung im Werkzeugmaschinenbau

1. Einleitung

Im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Forschungsvorhabens des Lehrstuhls für Baustoffkunde am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen University (ibac) und des Werkzeugmaschinenlabors der RWTH Aachen University (WZL) werden die Einsatzmöglichkeiten von zementgebundenem Beton im Werkzeugmaschinenbau als eigenständiger Werkstoff und als Verbundwerkstoff erarbeitet. Durch die betontechnologische Entwicklung in den letzten drei Jahrzehnten konnten die Eigenschaften von Zementbeton deutlich verbessert werden und erreichen bzw. übertreffen in vielen Bereichen das Niveau von Polymerbeton, der zurzeit als Substitutionswerkstoff beispielsweise für Stahl oder Grauguss eingesetzt wird. Somit soll es im Anschluss an die Untersuchungen, die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführt werden, möglich sein, Zementbeton zukünftig als Substitutionswerkstoff für Stahl an Stelle des aufgrund seines hohen Epoxidharzanteils ökologisch bedenklichen Polymerbetons im Werkzeugmaschinenbau einzusetzen.

Die Steifigkeit, Dämpfung und geometrische Maßhaltigkeit sind im Werkzeugmaschinenbau die wichtigsten Eigenschaften. Da der auf die Dichte bezogene Elastizitätsmodul von zementgebundenem Beton auf einem ähnlichen Niveau wie Stahl liegt, muss das Volumen des Bauteils aus zementgebundenem Beton nicht signifikant erhöht werden. Die Dämpfung von Beton ist ohnehin sehr gut. Die geometrische Maßhaltigkeit kann durch Schwind- und Kriechverformungen des zementgebundenen Betons beeinträchtigt werden. Um diese Verformungen möglichst zu minimieren, werden alle betontechnologischen Kenntnisse, wie z. B. möglichst geringe Wasserzementwerte, geringe Bindemittelgehalte, Wärmebehandlung, Autoklavierung etc., eingesetzt.

Des Weiteren werden Koppelstellen, an denen eine Kraftübertragung in den Beton erfolgt, detailliert untersucht. Hierzu wird der zementgebundene Beton im Rahmen von Ermüdungsuntersuchungen im Wechsel- (Zug-Druck), Druckschwell- (Druck-Druck) und Zugschwellbereich (Zug-Zug) sowohl niedrigen Lasten im Frequenzbereich von 300 Hz bis 500 Hz als auch hohe Lasten in einem Bereich von 1 Hz bis 10 Hz bei mehreren Millionen Lastspielen ausgesetzt. Zusätzlich wird das Ermüdungsverhalten ebenfalls an Hülsen, die entweder mit einbetoniert oder nachträglich verklebt werden, untersucht.

2. Ermüdungsversuche im Bauingenieurwesen

Um das dynamische Langzeitverhalten von Bauteilen abschätzen zu können, werden im Bauingenieurwesen an zementgebundenen Betonen üblicherweise Ermüdungsversuche durchgeführt. Dabei liegt die Frequenz i. d. R. unter 20 Hz [1, 2, 3, 4], in Ausnahmen bei bis zu 200 Hz [1].

Der in Abb.1 dargestellte Schädigungsverlauf, der an zementgebundenen Betonen typischerweise beobachtet wird, kann in die drei folgenden Phasen eingeteilt werden:

Phase I: Rissentstehung
Phase II: Stabiler Rissfortschritt
Phase III: Instabiler Rissfortschritt

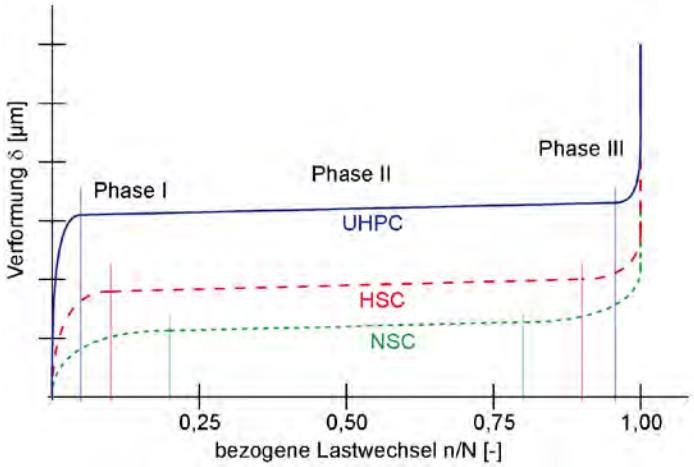


Abb.1: Qualitative Beschreibung des Schädigungsverlaufs von Normalbeton (NSC), hochfestem Beton (HSC) und ultrahochfestem Beton (UHPC) [5]

Je nach Betonart ist die Anzahl der Lastwechsel, nach der die jeweilige Phase im Schädigungsverlauf auf die vorherige folgt, sehr unterschiedlich. So setzt bei UHPC die Phase des stabilen Rissfortschritts (Phase II) nach der geringsten Anzahl von Lastwechseln ein, umfasst jedoch eine größere Anzahl von Lastwechseln als bei den anderen Betonarten. In der Literatur [1, 3, 5] wird kontrovers diskutiert, ob der Schädigungsverlauf von Leichtbeton, der in Abb.1 nicht dargestellt ist, eher dem von Normalbeton oder von ultrachhochfestem Beton (UHPC) entspricht. Allgemein kann jedoch festgehalten werden, dass der qualitative Versagensverlauf bei Dauerschwingversuchen bei zementgebundenem Beton, unabhängig von der Betonart, für die drei o. a. Beanspruchungsarten (Wechsel-, Druckschwell- und Zugschwellbeanspruchung) gleich ist.

Dabei ist die Schädigungsgeschwindigkeit abhängig von der Beanspruchungsart. Bei einer Wechselbelastung ergibt sich i. d. R. die geringste Lastwechselanzahl, einhergehend mit der schnellsten Schädigung, weshalb sich diese Beanspruchungsart als die kritischste Beanspruchung darstellt. Dies wird beispielsweise in [6] durch die entgegengesetzte Orientierung der entstehenden und wachsenden Mikrorisse unter Druck- bzw. Zugbelastung erklärt.

Die maßgebenden Einflussfaktoren sind neben der Beanspruchungsart die Mittelspannung und die Spannungsamplitude, wobei höhere Spannungsamplituden zu geringeren Lastwechseln führen. Es ist bekannt, dass eine Unterbrechung der Dauerschwingversuche von mehr als einer Minute zur Erhöhung der möglichen Lastwechselanzahl führen kann. Da bislang nicht eindeutig quantifiziert werden konnte, wie sich oberhalb einer Frequenz von f = 10 Hz der Einfluss der Frequenz auf das Ermüdungsverhalten auswirkt, sind weitere Untersuchungen erforderlich, um die Auswirkungen hoher Frequenzen, die im Werkzeugmaschinenbau auftreten können, abschätzen zu können. [2 ,7]. Erste Untersuchungsergebnisse im Wechselbereich werden im Rahmen dieses Beitrags vorgestellt.

3. Anforderungen im Werkzeugmaschinenbau

Im Werkzeugmaschinenbau ist die Arbeitsgenauigkeit der jeweiligen Maschine entscheidend für das spätere Produkt. Aus diesem Grund liegen die tolerierbaren Abweichungen im Bereich von wenigen Mikrometern. Alle Einzelbauteile der Werkzeugmaschine müssen daher eine ausreichende Steifigkeit aufweisen, um diese Toleranzen bei statischer, dynamischer und thermischer Belastung im Bearbeitungsprozess gewährleisten zu können. Eine weitere wichtige Einflussgröße stellt das Dämpfungsmaß dar. In Abb.2 ist exemplarisch eine Werkzeugmaschine dargestellt. Sind beispielsweise die Schwingungsamplituden zu hoch, kann dies zu einer unzureichenden Oberflächenbearbeitung führen. Als weitere Folge ist der Werkzeugverschleiß zu hoch, was eine Beschädigung oder eine vollständige Schädigung des Werkzeugs oder des Werkstücks hervorrufen kann. [8, 9, 10]

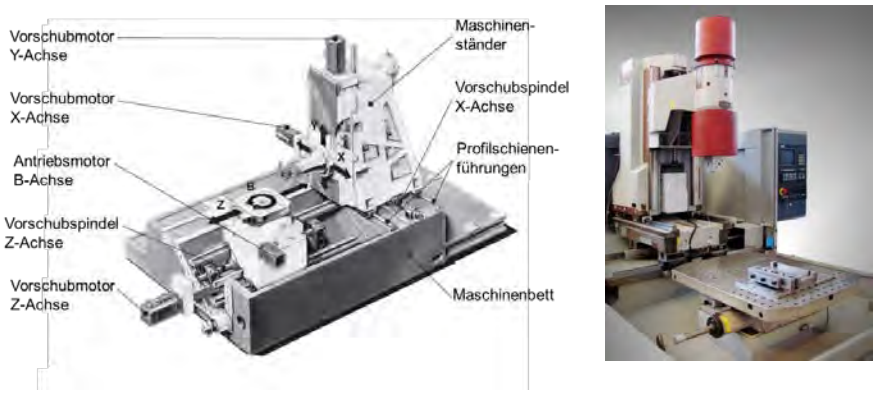


Abb.2: Aufbau einer Werkzeugmaschine [8]

4. Prüfstand „DynaForce“
4.1. Aufbau und Wirkungsweise

Um Ermüdungsversuche mit der angestrebten Frequenz von ca. 300 Hz bis 500 Hz zu ermöglichen, wurde am WZL ein Resonanzprüfstand konstruiert (vgl. Abb.3).

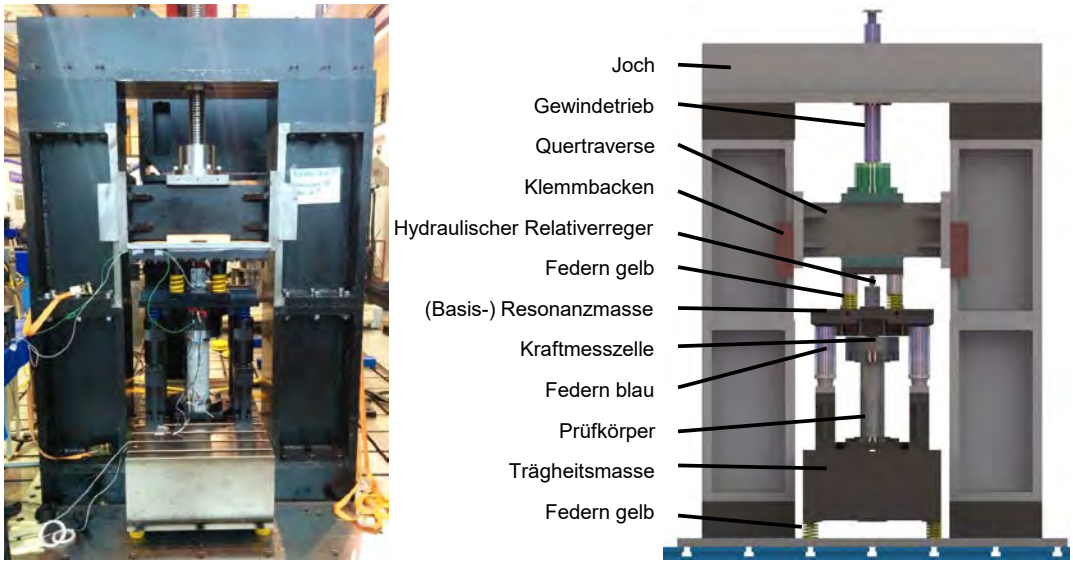


Abb.3: Aufbau des Resonanzprüfstandes „DynaForce“ Foto (links) und Modell (rechts)

Mittels der Resonanzfrequenz f_n des Prüfstands wird der Prüfkörper angeregt, der vertikal im System schwingt. Durch die in Abb.3 dargestellte Konstruktion kann ein maximaler Kraftüberhöhungsfaktor α_F der Erregerkraft zwischen 20 und 40 generiert werden. Der detaillierte Prüfaufbau ist in [11, 12] beschrieben. Der Prüfstand ist ein entkoppeltes, eigenständiges System und verhält sich dynamisch wie ein Einmassenschwinger.

4.2. Auswertungsmethode

Die Auswertung des Einflusses der Dauerschwingversuche wurde mit Hilfe von experimentellen Modalanalysen bestimmt. Diese werden im Werkzeugmaschinenbau eingesetzt, um das dynamische Verhalten von Maschinen bzw. Prüfständen zu ermitteln. Durch diese Untersuchungsmethode können die Eigenschwingformen und Eigenfrequenzen des jeweiligen Systems identifiziert werden. Auf einem bestimmten Frequenzband wird das System angeregt und die Verlagerungen bestimmter Strukturpunkte in x-, y-, und z-Richtung messtechnisch erfasst und in Form von Nachgiebigkeitsfrequenzgängen gespeichert. Der Nachgiebigkeitsfrequenzgang wird auch als FRF bezeichnet (engl. Frequency Response Function). Die dynamische Anregung erfolgt z. B. mit einem Sinus variabler Frequenz (sog. Sinussweep). Diese Modalanalyse wurde jeweils vor und nach dem Versuch durchgeführt. Teilweise wurde diese Analyse auch während der Versuche ausgeführt. Da sich die Masse der Probekörper während der Versuche nicht verändert, ist ein Abfall der Eigenfrequenz gleichbedeutend mit einem Steifigkeitsverlust. Dieser Abfall der Eigenfrequenz (auch als Resonanzfrequenz bezeichnet) bzw. der Steifigkeit wird bei der Auswertung als Bewertungsgrundlage herangezogen.

5. Betonzusammensetzung und Probekörper

Für die Vorversuche zur Validierung des neuen Prüfstandes (vgl. Abschnitt 4.1) wurde ein Normalbeton verwendet. Für die weitergehenden Untersuchungen kam ein UHPC in Anlehnung an [13] zum Einsatz. Die Mischungszusammensetzungen der beiden Betone ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab.1: Betonzusammensetzung Normalbeton und ultrahochfester Beton in Anlehnung an [13]

Ausgangsstoff	Einheit	Normalbeton	UHPC [13]
CEM I 52,5 R	kg/m³	365,0	-
CEM III/A 52,5 R		-	832,0
Silikastaub		-	135,0
Stahlfasern		-	195,1
Quarzmehl		-	207,3
Korngruppe 0,1 – 0,5		383,6	975,4
Korngruppe 0,5 – 1,0		197,8	-
Korngruppe 1,0 – 2,0		293,3	-
Korngruppe 2,0 – 4,0		424,1	-
Korngruppe 4,0 – 8,0		585,0	-
Wasser		146,0	166,0
Fließmittel	M.-% v. Z. [1)]	0,68	3,53
w/z_{eq}-Wert	-	0,40	0,19

[1)] M.-% v. Z.: Masseprozent vom Zementgehalt

Für die Untersuchungen bezüglich der Dauerschwingversuche und der zentrischen Zugfestigkeit wurden Probekörper mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von ca. 300 mm hergestellt. Dieses für das Bauingenieurwesen unübliche Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 3 zu 1 war erforderlich, um die Steifigkeit der Probekörper herabzusetzen.

Zyklische Untersuchungen im Druck-Zug-Wechselbereich erfordern einen kraftschlüssigen Verbund zwischen Prüfkörper und Prüfstand, um die Übertragung der Zugbeanspruchungen sicherzustellen. Daher wurde an die Prüfkörper jeweils eine obere und eine untere Lasteinleitungsplatte aus Stahl geklebt. Zur Verbesserung der Adhäsion zwischen den Stahlplatten und dem Betonprobekörper waren die Platten profiliert und gesandstrahlt. Die Stahlplatten wurden mittels Schrauben mit dem Prüfstand (vgl. Abschnitt 4.1) verbunden.

6. Auswertung
6.1. Allgemeines

Für die Messung des Nachgiebigkeitsfrequenzgangs wurde der Prüfstand mit einem Sinussweep angeregt (vgl. Abschnitt 4.2). Durch Aufzeichnen der direkt in den Beton eingeleiteten Kraft und der Beschleunigungen am oberen und unteren Ende des Prüfkörpers konnte der Nachgiebigkeitsfrequenzgang ermittelt und die Resonanzfrequenz bestimmt werden. Die Dauerschwingversuche werden nach rd. 100 Millionen Lastwechseln beendet.

6.2. Referenzdummy-Methode
6.2.1 Allgemeines

Um in einem Prüfstand die Dämpfung einzelner Komponenten bestimmen zu können, muss zunächst die Dämpfung, die aus dem restlichen Aufbau resultiert, bestimmt werden. Dazu wird eine „Referenzdummy-Methode“ durchgeführt. Üblicherweise wird anstelle der zu untersuchenden Komponente ein Stahlprobekörper mit einer ähnlichen Steifigkeit verwendet und eine FRF-Messung (vgl. Abschnitt 4.2) durchgeführt. Die ermittelte Gesamtdämpfung setzt sich zusammen aus der bekannten (sehr geringen) Dämpfung des Referenzdummys und der Prüfstandsdämpfung. Diese Methode wurde verwendet, um ggf. Schädigungen des Klebstoffs während des Versuches aufzudecken. Dazu wurde jeweils ein Stahldummy mit dem jeweiligen Klebstoff an die Lasteinleitungsplatten geklebt. Es erfolgte jeweils eine FRF-Messung vor und nach dem Dauerschwingversuch. Bei dem Anschein, dass der Klebstoff einen Einfluss auf das Messergebnis haben könnte, wurden zusätzliche FRF-Messungen während des Dauerschwingversuchs durchgeführt, der für die jeweilige Messung kurz unterbrochen wurde.

6.2.2. Referenzdummy mit Epoxidharz-Klebstoff I

Für die ersten Vorversuche wurde der Zwei-Komponenten-Klebstoff (2K-Klebstoff) „ARDEX WA“ auf Epoxidharzbasis der Firma Ardex verwendet.

Bei einer anfänglichen Spannungsamplitude von $\sigma_a = 1{,}27\ N/mm^2$ war nach 123.000 Lastwechseln kein Abfall der Resonanzfrequenz zu beobachten. Die resultierende Dehnung betrug 0,045 ‰. Auch eine Steigerung auf $\sigma_a = 1{,}53\ N/mm^2$ zeigte nach weiteren 171.000 Lastwechseln keine Veränderung. Die Dehnung stieg auf 0,055 ‰

an. Somit schien der Klebstoff für diese Belastungshöhen bei den durchgeführten Lastwechseln geeignet zu sein. Infolge einer weiteren konstanten Belastung von σ_a = 1,53 N/mm^2 stieg die Dehnung jedoch weiter an. Die Erhöhung der Spannungsamplitude auf σ_a = 1,91 N/mm^2 führte zu einer starken Reduzierung der Resonanzfrequenz von Δf = 9 Hz innerhalb von 315.000 Lastwechseln und somit zu einem Abfall der Steifigkeit (vgl. Abschnitt 4.2). Einhergehend mit der höheren Spannung stieg die Dehnung weiter an, bis es nach insgesamt 864.000 Lastwechseln zu einer vollständigen Delaminierung des Klebstoffs von der unteren Prüfkörperaufnahme kam.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich dieser Klebstoff auf Epoxidharzbasis für hochfrequente Beanspruchungen mit Spannungen über 1,53 N/mm^2 nicht eignet. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Epoxidharz-Klebstoff untersucht, um auch ultrahochfeste Betone untersuchen zu können.

6.2.3. Referenzdummy mit Epoxidharz-Klebstoff II

Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen mit dem Epoxidharz-Klebstoff I wurde der Zwei-Komponenten-Klebstoff „MC-DUR 1280“ der Fa. MC-Bauchemie verwendet. Mit diesem wurde ebenfalls Versuche nach der Referenzdummy-Methode durchgeführt. Wie Abb.4 zu entnehmen ist, kam es bei einer Spannungsamplitude von σ_a = 3,18 N/mm² nach ca. 100 Mio. Lastwechseln zu einem Frequenzabfall von 395,5 Hz auf 394 Hz. In weiteren Versuchen, die im Rahmen dieses Beitrags nicht vorgestellt werden können, zeigte sich, dass dieser Abfall von 1,5 Hz maßgeblich auf ein Setzen der Schrauben in den Lasteinleitungsplatten zurückzuführen ist. Aus diesem Grund sind die Lasteinleitungsplatten für alle zukünftigen Versuche modifiziert worden. Somit ist davon auszugehen, dass dieser Klebstoff für die dynamischen Untersuchungen bei diesen hohen Frequenzen auch für ultrahochfeste Betone geeignet ist.

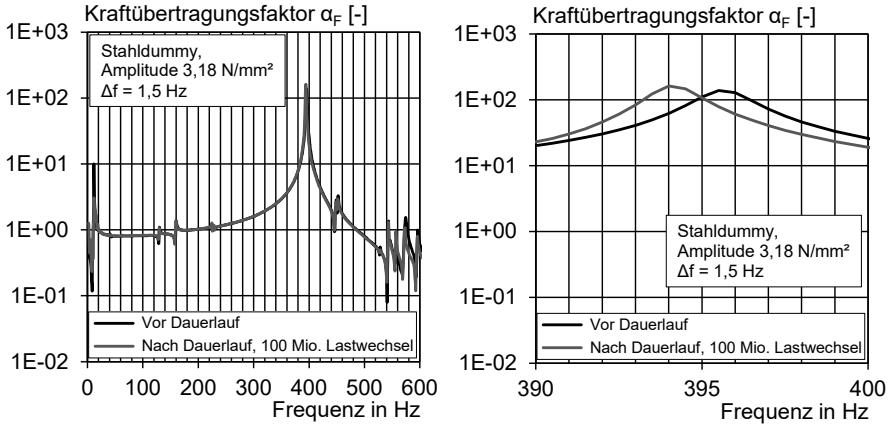


Abb.4: Eigenfrequenzen des Stahldummys vor und nach dem Dauerlauf, Amplitude 3,18 N/mm², Beanspruchung im Wechselbereich (Zug/Druck), gesamtes Frequenzband (links) und Ausschnitt Frequenzband (rechts)

6.3. Vorversuche an Normalbeton

Bei den beiden durchgeführten Vorversuchen am Normalbeton mit Epoxidharz-Klebstoff I lagen die Spannungsamplituden der Wechsellast zwischen σ_a = 1,22 N/mm^2 und σ_a = 1,47 N/mm^2 und es fanden über 100 Mio. Lastwechsel bei einer Frequenz von ca. 415 Hz statt. Die Ergebnisse der Dauerschwingversuche zeigen, dass die Resonanzfrequenz um 7 Hz bzw. um 8 Hz absinkt. Dieser Steifigkeitsabfall innerhalb der

100 Mio. Lastwechsel deutet darauf hin, dass es im Probekörper zu keiner signifikannten Störung gekommen ist und sich dieser somit mit hoher Wahrscheinlichkeit immer noch in Phase II (vgl. Abb.1, Abschnitt 2) befindet. Bei beiden Versuchen nahm die Resonanzfrequenz zu Beginn des jeweiligen Dauerlaufes am stärksten ab. So sank sie innerhalb der ersten 110.000 bis 151.000 um 2,5 Hz bis 3,5 Hz an. Somit traten etwa 30 % bis 40 % des Steifigkeitsabfalls relativ früh in Phase I (vgl. Abb.1, Abschnitt 2) auf. Für diese hohen Frequenzen deutet sich somit ein ähnlicher Schädigungsverlauf ab, wie er für niederfrequente Untersuchungen bekannt ist. Da die Längen der Phasen für die hohen Frequenzen noch unbekannt sind, stehen noch weitergehende Untersuchungen zur Einordnung des Steifigkeitsabfalls in die Phasen des Schädigungsmodells noch aus. Zudem wird untersucht, welchen Einfluss der Klebstoff (vgl. Abschnitte 6.2.2 und 6.2.3) auf den Steifigkeitsabfall hat, indem Untersuchungen mit dem Epoxidharz-Klebstoff II durchgeführt werden.

6.4. Erste Untersuchungen an ultrahochfestem Beton

Die in Abb.6 dargestellten drei Diagramme zeigen die Ergebnisse für UHPC. Die zuvor ermittelte mittlere zentrische Zugfestigkeit dieser Serie lag bei ca. 5,58 N/mm². Die Eigenfrequenzen wurden vor Beginn der Dauerschwingversuche zu 416,5 Hz (PK1 und PK2) bzw. zu 412 Hz (PK3) bestimmt. Die Spannungsamplituden bei PK1 und PK3 lagen jeweils bei 2,55 N/mm², was ca. 46 % der zentrischen Zugfestigkeit entspricht, und bei PK2 bei 3,18 N/mm² (ca. 57 % der zentrischen Zugfestigkeit). Nachdem PK1 (vgl. Abb.5, links) einen Abfall der Eigenfrequenzen von 11,5 Hz nach 100 Mio. Lastwechseln aufwies, der auf dem Niveau des Abfalls des Normalbetons (vgl. Abschnitt 6.3) liegt, wurde die Amplitude bei PK2 (vgl. Abb.5, Mitte) gesteigert. Hier kam es zu einem deutlichen Abfall von 36,5 Hz bereits nach 5,7 Mio. Lastwechseln, was auf eine innere Schädigung zurückzuführen ist. Deshalb wurde bei PK3 (vgl. Abb.5, rechts) die Amplitude wieder gesenkt. Wider Erwarten kam es hier zu einem noch stärkeren Abfall bereits nach 2,2 Mio. Lastwechseln. Hier stehen ebenfalls weitere Versuche aus.

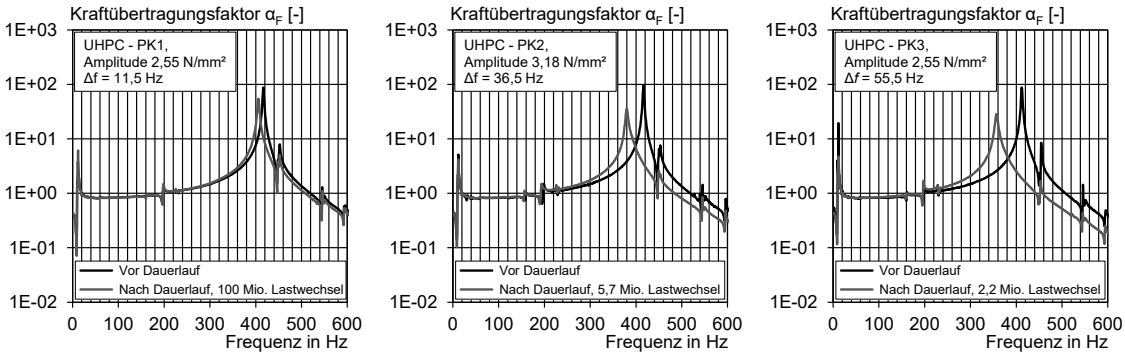


Abb.5: Eigenfrequenzen vor und nach dem Dauerlauf, PK1, Amplitude 2,55 N/mm² (links), PK2, Amplitude 3,18 N/mm² (Mitte) und PK3, Amplitude 2,55 N/mm² (rechts), Beanspruchung im Wechselbereich (Zug/Druck)

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Beitrags werden erste Untersuchungen von normal- und ultrahochfesten Betonen bei hochdynamischer Beanspruchung vorgestellt. Um Ermüdungsversuche bei Frequenzen von ca. 400 Hz durchführen zu können, wurde ein Resonanzprüfstand konzipiert, mit dem Spannungsamplituden bei einer Prüffläche von 7.854 mm² von 3,18 N/mm² erzeugt werden. Bei Dauerschwingversuchen mit 100 Mio.

Lastwechseln kam es bei Normalbetonen und UHPC teilweise zu relativ geringen Steifigkeitsabfällen einhergehend mit keiner relevanten Schädigung. Zum anderen traten an Probekörpern aus UHPC bereits nach wenigen Mio. Lastwechseln hohe Steifigkeitsabfälle mit Schädigungen auf. Des Weiteren ist die Auswahl des richtigen Klebstoffs zur Verbindung der Betonprobekörper mit dem Prüfstand von zentraler Bedeutung. In zukünftigen Untersuchungen werden gezielt die Spannungsamplituden variiert und diverse Betonrezepturen in verschiedenen Beanspruchungsarten untersucht werden.

Literatur

[1] Klausen, D.; Weigler, H.: Betonfestigkeit bei konstanter und veränderlicher Dauerschwellbeanspruchung. In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 45 (1979), Nr. 3, S. 158-163

[2] Hohberg, R .:Zum Ermüdungsverhalten von Beton. Berlin, TU Berlin, Dissertation, 2004

[3] Tepfers, R.; Kutti, T.: Fatigue Strength of Plain, Ordinary, and Lightweight Concrete. In: ACI Journal 76 (1979), S. 635-652

[4] Kessler-Kramer, C.: Zugtragverhalten von Beton unter Ermüdungsbeanspruchung. Karlsruhe, Universität Fridericiana, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Diss., 2002

[5] Fitik, B.: Ermüdungsverhalten von ultrahochfestem Beton (UHPC) bei zyklischen Beanspruchungen im Druck-Zug-Wechselbereich. München, TU München, Dissertation /Berichte aus dem Konstruktiven Ingenieurbau, 2012

[6] Reinhardt, H.W.; Cornelissen, H.A.W.: Post-Peak Cyclic Behaviour of Con-crete in Uniaxial Tensile and Alternation Tensile and Compressive Loading In: Cement and Concrete Research 14 (1984), Nr. 2, S.263-270

[7] Tepfers, R.; Friden, C.; Georgsson, L.: A Study of the Applicability to the Fatigue of Concrete of the Palmgren-Miner Partial Damage Hypothesis. In: Magazine of Concrete Research 29 (1977), Nr. 100, S. 123-130

[8] Weck, M.: Werkzeugmaschinen 1 – Maschinenarten, Bauformen und Anwendungsbereiche, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 6. Auflage, 2005

[9] Weck, M.: Werkzeugmaschinen 2 – Konstruktion und Berechnung, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 8. Auflage, 2005

[10] Weck, M.: Werkzeugmaschinen 5 – Messtechnische Untersuchung und Beurteilung, dynamische Stabilität, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 7. Auflage, 2005

[11] Brecher, C; Schmidt, S; Jasper, D; Neunzig, C, Schulleri, R., Fey, M: Einsatz von Zementbeton im Werkzeugmaschinenbau – Entwicklung eines Resonanzprüfstandes für hochfrequente Wechsellastuntersuchungen, Springer-VDI-Verlag Düsseldorf, Jahrgang 105, Heft 5, 2015

[12] Schulleri, R.L.: Ermüdungsverhalten von Betonen unter hochdynamischer Belastung für den Einsatz im Werkzeugmaschinenbau: Fatigue Behavior of Concrete Under High Dynamic Loads for Use in Machine Tools. RWTH Aachen University, Fachbereich 3, Institut für Bauforschung, Masterarbeit, 2015. - (unveröffentlicht)

[13] Schmidt, M.; Fehling, E.; Fröhlich, S.; Thiemicke, J.: Nachhaltiges Bauen mit ultra-hochfestem Beton. Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes 1182 gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Kassel : University Press. - In: Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau (2014), Nr. 22

Ansprechpartner:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Brameshuber
Dipl.-Ing. Christian Neunzig
Rebecca Schulleri, M.Sc.
Lehrstuhl für Baustoffkunde
Institut für Bauforschung (ibac)
RWTH Aachen University
Schinkelstr. 3, D-52062 Aachen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Brecher
Dipl.-Ing. Simo Schmidt
Dipl.-Ing. David Jasper
Lehrstuhl für Werkzeugmaschinen
Werkzeugmaschinenlabor (WZL)
RWTH Aachen University
Steinbachstr. 19, D-52074 Aachen

Moffatt, J.S., Haist, M., Stiefel, S., Müller, H.S.

Probabilistic Mix-Design Methods as Basis for the Development of Robust Cement-Reduced High-Performance Concretes

Probabilistischer Mischungsentwurf als Grundlage robuster, zementreduzierter Hochleistungsbetone

1 Introduction

The production of concrete – and here especially the production of the raw material cement – is highly energy intensive and the source of substantial emissions of CO_2 [1]. Worldwide this has led to the development and use of new binders, in which cement clinker is replaced by secondary cementitious materials (SCM). SCMs typically used have in common, that – when used in large dosages – their performance is lower than that of Portland cement clinker. Further, despite high quality standards, SCMs are more likely to be affected by increased scattering of the material properties. The combination of a reduced hydraulic performance and increased scattering thus is highly likely to affect the robustness of concrete mixtures. Furthermore, in the design of ecological concretes, not only the composition of the binder is modified but also the amount of binder used per volume of concrete is significantly reduced (see e.g. [2]). Thus the scattering of the raw material properties has to be superimposed with variations in the composition, in the concrete production process and in the casting process.
The resulting risk for the quality of concrete structure can be encountered by two approaches:

- Approach 1: Development of robust concrete mixtures
- Approach 2: Development of algorithms for the adjustment of the concrete properties during the production process

The paper at hand gives an overview on the basis of both approaches and first summarizes the theoretical background of the Statistical Mix Design methods (SMD). Further it provides a definition of the term ‘robustness’. Building up on that, models are presented, which allow to quantify the influence of the raw material parameters and composition on the concrete properties. Using these models the robustness of selected concrete mixtures subjected to a scattering of the raw material properties and the w/c-ratio is calculated. Finally, a procedure is presented, which allows for the development of mixes with maximum robustness. The results are summarized and conclusions are given.

2 Statistical mix design methods

2.1 Theoretical background

The aim of concrete mixture design is to specify the types and fractions of concrete constituent materials in the mixture to achieve specific desired concrete properties. The selection of the types of components and their ratio to one another depends on knowledge and experience regarding their compatibility and the quality and quantity of their effect upon selected concrete properties. Optimally, the properties of resulting

mixtures are insensitive to variations in the properties of the components, the component proportioning and against further variations along the concrete production process. Considering the emerging importance of additional design criteria besides compressive strength and the increasing number of constituent materials used, resulting in more complex material interactions, traditional mixture optimization by experiment may be becoming uneconomical [3].
The question of optimization of multi component mixtures was e.g. discussed by Scheffé [4]. Eq. 1 describes a q-component mixture of components x_i, each representing a portion of the mixture's volume or mass. The factor space of the q components is represented by a simplex with (q-1) dimensions, each component ranging between 0 and 1 within this space. According to Scheffé's theory, an empirical prediction of the mixture response to any given proportion of mixture components can be deduced by fitting a polynomial function of the n^{th} degree in q variables by a set of carefully selected observations along the simplex.

$$x_i \geq 0 \ (i=1, 2, \ldots, q), \quad \sum_{i=1}^{q} x_i = 1 \tag{1}$$

The polynomial best suited for a particular regression is generally unknown [4]. Eq. 2 shows the most general form of a third degree polynomial in q variables satisfying Eq. 1 for fitting the response η of the mixture – i.e. a certain concrete property such as the strength or the consistency. In this formula, x_i represent the proportions of the components and the coefficients β_i quantify the influence of a certain amount of a component on the studied property. The specific set-up of Eq. 2 allows consideration of the fact, that some of the components interact with each other, thus modifying the original response to the singular components (represented by $\sum_{1\leq i\leq q} \beta_i x_i$) by so-called interaction terms ($\sum_{1\leq i\leq j\leq q} \beta_{ij} x_i x_j$ and higher order terms) [4].

$$\eta = \sum_{1\leq i\leq q} \beta_i x_i + \sum_{1\leq i\leq j\leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1\leq i\leq j\leq q} \gamma_i x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1\leq i\leq j\leq k\leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \tag{2}$$

In the original paper of Scheffé [4] the coefficients β_i are considered as constants. With regard to the mix design of concrete, this approach would however fall short. In the opinion of the authors, the complex behavior of the components – e.g. resulting from a chemical reactivity such as in the case of cement – requires the introduction of β_i as a functional term, eventually depicting the chemical or physical influence of the component on the mix. In doing so, also statistical variations in the raw material properties and their influence on the final product can be incorporated.

2.2 Definition of robustness

For the term robustness, a great bandwidth of definitions exist. A good overview is presented in [5]. With regard to the building industry Gerlach et. al. define robustness as the ability to react to unforeseen events in a good-natured manner [6]. In the paper at hand, we deviate from this definition by taking up such 'events' in the planning process and thus making assumptions or by taking measurements as basis for the dimensioning of the expected deviations from the design state.
Based on the SMD-theory presented in Sec. 2.1, the robustness of a mix can be quantified by Eq. 3. Herein, Eq. 2 is extended by introducing the variation $\vartheta(\eta)$ for the raw material dosage and by incorporating the influence of material scattering in the β-functions. In doing so, in the following the robustness χ of a concrete mixture regarding a certain property η is defined and quantified as the inverse of the maximum in the var-

iation $\vartheta(\eta)$ expected in a certain material property η – such as the strength – when taking into account the variations of all raw material properties and the variations in the composition and letting them interact in a pessimal manner in order for $\vartheta(\eta)$ to reach a maximum value (see Eq. 3).

$$\chi = \frac{1}{\vartheta(\eta)} \tag{3}$$

2.3 Constitutive models for response functions β_i

In order to predict the mean values and the expected scattering of the desired material properties η constitutive models are necessary, which cover the key influencing factors of the considered property. In the paper at hand, the following properties were chosen as design values to be optimized:

- compressive strength: The concrete compressive strength represents the key design parameter in concrete construction. Other relevant material properties, such as the Young's Modulus, the tensile strength etc. can be estimated in good approximation based on this parameter.
- fresh concrete consistency: The in-situ concrete compressive strength in the structure is significantly influenced by the fresh concrete properties. Before this background it is decisive to understand the influencing factors of the fresh concrete consistency.

Even though being of tremendous importance for the concrete sustainability, the concrete durability was deliberately ignored at this point, as suitable material laws which interlink correct the raw material properties and the composition to the durability are missing so far.

Concrete compressive strength
With regard to the compressive strength, it is obvious that the latter is controlled by the w/c-ratio and the cement type and properties. In order to evaluate the influence of the w/c-ratio on the concrete compressive strength, building up on results by Walz, Weber and Wesche proposed the following relation [7]:

$$f_{cm,cube} = 1.07 \cdot f_{cm,cube200} = 1.07 \cdot R_{c,m} \cdot \left[10.77 \cdot \omega^{0.984} \cdot \exp\{-3.5 \cdot \omega\}\right] \tag{4}$$

In Eq. 4, $f_{cm,cube}$ and $f_{cm,cube200}$ denote the mean concrete compressive strength tested on cubes with edge lengths of 150 mm and 200 mm, respectively, $R_{c,m}$ the mean cement strength tested according to DIN EN 196-1:2005-05 and ω the dimensionless w/c-ratio. The mean cement strength can in turn be calculated using the approach proposed by Rendchen [8], see Eq. 5.

$$R_{c,m} = -2.891 \cdot w_a + 0.00513 \cdot S_V + 3.24 \cdot P(8 \div 16) + 11.076 \cdot n_2 - 2.88 \cdot LoI + 51.3 \tag{5}$$

In Eq. 5 $R_{c,m}$ denotes the mean cement strength in MPa as determined according to EN 196-1:2005-05. The water demand w_a given in mass-% can be determined according to DIN EN 196-3:2010-05 or predicted e.g. by using the approach presented by Blaine or Rendchen [8]. S_V denotes the Blaine value of the cement as determined according to DIN EN 196-6:2010-05 given in cm²/g, $P(8 \div 16)$ the volume fraction of cement particles in the range between 8 µm and 16 µm given in mass-%, n_2 is a granu-

lometric parameter, which can in first approximation be equaled to the parameter n determined in the RRSB method (see DIN 66145:1976-04) and LoI is the loss on ignition given in mass-%.
In the literature, a great number of other approaches are available in order to predict the concrete compressive strength based on mixture data (see e.g. [9]). They all have in common, that they represent empirical approaches, each with individual advantages and disadvantages. In order to demonstrate the proposed principle of statistical mix design, the choice of the model is irrelevant, as long as it provides a sufficiently accurate prediction quality.

Fresh concrete consistency
The prediction of the fresh concrete consistency is significantly more difficult. Even though various models have been presented in literature to predict the rheological properties of cement paste based on the paste composition and raw material properties (see e.g. [10]), a comprehensive model accurately predicting the concrete consistency is missing so far. Speaking in the definitions of Scheffé (see Sec. 2.1), the reason for this is to be seen in the fact that knowledge on the interaction of certain constituents (i.e. the paste and the aggregates) and thus the functional form of higher order interactions is missing. However, it is well known, that the consistency of concrete is strongly interlinked with the grain size distribution of the constituent particles. Before this background, we evaluate the robustness of the fresh concrete consistency with a slightly modified approach by calculating the deviation of the concretes grain size distribution (including scattering in the raw materials properties) from the desired grain size distribution. In principle, the latter can be of any type, however, it is recommended to choose e.g. the Fuller parabola [11] or – as was done in this research – the grading curve by Andreasen et al. [12], see Eq. 6.

$$P(d)_{req} = \left(\frac{d}{d_{max}}\right)^{n} \tag{6}$$

3 Results

3.1 Robustness regarding the concrete compressive strength

Based on the models presented in Sec. 2.3 a sensitivity analysis was carried out in order to quantify the influence of variations in the raw material properties and the concrete composition on the concrete compressive strength. In a first step, for each scattering parameter, a coefficient of variation COV of 1 % was assumed and the influence of this variation on the response of compressive strength $\vartheta(\eta)$ (whether positive or negative) was calculated. For example: By increasing the Blaine-value by 1 % from the mean value ($\mu_{SV}\times(1+0.01)$) using Eq. 4 and 5 a new value for the compressive strength was calculated. Normalizing the difference between the strength with increased Blaine and mean Blaine-value by the strength determined at mean Blaine-value $((f_{cm,Blaine,1.1}-f_{cm,Blaine,\mu})/f_{cm,Blaine,\mu})$ the variation was obtained. The scattering was imposed on the mixture using the one-at-a-time method, thus neglecting the interactions between the individual influencing parameters. Note that this poses a serious limitation to the prediction accuracy of robustness. Nevertheless, this limitation is accepted in order to demonstrate the calculation procedure.
As can be seen from Tab. 1, next to the w/c-ratio, yielding an impact of -1.11 %, the most significant effect on the compressive strength in this normalized consideration (i.e. based on 1 % raw material variation) results from the grain size distribution of the

cement and here from the fraction with a particle size between 8 µm and 16 µm with 1.03 % impact. This effect is followed by the effective lime content CaO_{eff}, which results in a change in strength of -0.82 %. In contrast, the effects of the Blaine value S_v, sulfate dosage, Al_2O_3- content, Na_2O-equlivalent content and loss on ignition are negligible. A minor influence may be attributed to the slope n of the RRSB-curve, which is reflected in a strength change of 0.18 %.

Tab. 1: Mean value and typical variation $\vartheta(\eta)$ for typical raw material and composition parameters as well as effect of these parameters on variation of concrete compressive strength as determined using Eqs. 4 and 5. [13]

parameter	mean value	boundary		influence of COV = 1% on response sponse $\vartheta(\eta)$ [%]	$\eta = f_{cm,cube}$ [MPa] acc. to Eq. 4 calculated with		
		lower	upper		η_{pess}	η_{mean}	η_{opt}
S_v [cm²/g]	4858	3220	5410	0.09	34.70	42.44	59.80
Al_2O_3 [M.-%]	4.79	3.52	6.11	-0.09			
CaO_{eff} [M.-%]	61.53	59.35	64.23	-0.82			
SO_3 [M.-%]	3.33	2.33	3.84	-0.14			
$Na_2O_{Equ.}$ [M.-%]	0.77	0.42	1.21	-0.02			
P(8÷16) [Vol.-%]	15.88	14.70	17.50	1.03			
Slope n (RRSB) [-]	0.81	0.76	0.84	0.18			
LoI [M.-%]	2.50	0.88	4.55	-0.14			
ω [-]	0.600	0.565	0.637	-1.11			

Based on these findings, a literature survey was conducted in order to identify upper and lower bounds for the above named parameters. In case no such values could be found in the literature, the normative boundary conditions were taken as a basis. Tab. 1 gives an overview on the subsequent data. By inserting the upper and lower bounds in Eq. 4 and 5 while considering whether they positively or negatively affect the response, an optimum η_{opt} and pessimum η_{pess} estimate for the investigated property (strength) is obtained. Calculating the difference of the optimum and pessimum case, respectively, to the strength obtained with the mean value properties, the variation $\vartheta(\eta)$ and thus the robustness $\chi(\eta)$ could be determined, see Eq. 3 and 7.

$$\vartheta(\eta)=\max\begin{cases}\dfrac{|\eta_{opt}-\eta_{mean}|}{\eta_{mean}}\\[2ex]\dfrac{|\eta_{pess}-\eta_{mean}|}{\eta_{mean}}\end{cases} \tag{7}$$

3.2 Robustness regarding the fresh concrete consistency

As pointed out in Sec. 2.3, calculating the robustness regarding the fresh concrete consistency is more difficult, as suitable models describing the influence of the raw material parameters and the composition on the consistency are missing. Further, the grading curve of the aggregates cannot be described by a single parameter, the deviation from which is normally described using the COV. Instead, the deviation from the

desired grading curve $P(d)_{req}$ of all aggregates has to be considered in every grid point. For reasons of simplification, the target grading curve was described in the present work using Eq. 6, with n = 0.37 and d_{max} = 4 mm, limiting the considerations in a first step to mortars. In order to quantify the deviation of the observed grading curve $P(d_i)_{obs}$ from the target grading curve $P(d_i)_{req}$ (calculated using Eq. 6), the so-called error sum parameter Δ as shown schematically in Fig. 1 was introduced, see Eq. 8.

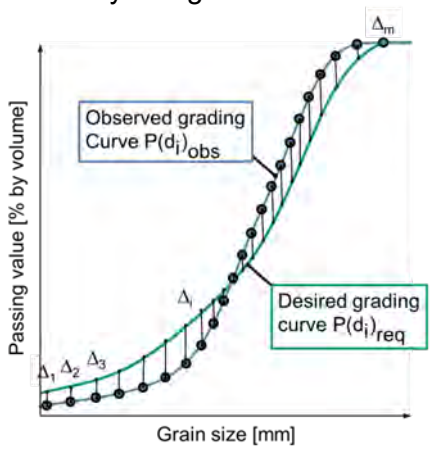


Fig. 1 Schematic calculation of the error sum parameter Δ

$$\Delta = \sum_{i=1}^{m} \left| P(d_i)_{req} - P(d_i)_{obs} \right| = \left| \mathbf{A}v - P(d_i)_{req} \right|_1 \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \tag{8}$$

As can be seen from Eq. 8, the error sum parameter Δ strongly depends on the number m of the grid points considered in the calculation and increases when the latter increases. In order to calculate Δ, the observed particle size distribution in the mix has to be known. It can be calculated using Eq. 9.

$$\begin{pmatrix} P(d_1)_{Cem} & P(d_1)_{Ad} & P(d_1)_{Agg\,1} & P(d_1)_{Agg\,2} & \cdots & P(d_1)_{Agg\,S} \\ P(d_2)_{Cem} & P(d_2)_{Ad} & P(d_2)_{Agg\,1} & P(d_2)_{Agg\,2} & \cdots & P(d_2)_{Agg\,S} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ P(d_m)_{Cem} & P(d_m)_{Ad} & P(d_m)_{Agg\,1} & P(d_m)_{Agg\,2} & \cdots & P(d_m)_{Agg\,S} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} v_{Cem} \\ v_{Ad} \\ v_{Agg\,1} \\ v_{Agg\,2} \\ \vdots \\ v_{Agg\,S} \end{pmatrix} \stackrel{!}{=}$$

$$\begin{pmatrix} P(d_1)_{Cem} \times v_{Cem} + P(d_1)_{Ad} \times v_{Ad} + P(d_1)_{Agg\,1} \times v_{Agg\,1} + \cdots + P(d_1)_{Agg\,S} \times v_{Agg\,S} \\ P(d_2)_{Cem} \times v_{Cem} + P(d_2)_{Ad} \times v_{Ad} + P(d_2)_{Agg\,1} \times v_{Agg\,1} + \cdots + P(d_2)_{Agg\,S} \times v_{Agg\,S} \\ \vdots \\ P(d_m)_{Cem} \times v_{Cem} + P(d_m)_{Ad} \times v_{Ad} + P(d_m)_{Agg\,1} \times v_{Agg\,1} + \cdots + P(d_m)_{Agg\,S} \times v_{Agg\,S} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P(d_1)_{obs} \\ P(d_2)_{obs} \\ \vdots \\ P(d_m)_{obs} \end{pmatrix} \tag{9}$$

In order to optimize the robustness of the concrete mix with regard to the consistency, the error sum Δ has to be minimized. Designating the particle size distribution matrix in Eq. 9 as **A** and writing the contents of each constituent as a vector v, the optimization problem can be written in matrix form (see Eq. 9).
Using this optimization algorithm, it is then possible to produce a particle mix with a grading curve with minimum deviation from the target curve. By defining certain boundary conditions for the minimum content of the cement and the additives, ensuring sufficient strength etc., the mix constituents can be optimized in order to achieve a minimum error sum. This optimization results in a defined vector v for the contents of the

individual raw materials and in a corresponding error sum Δ. This procedure is basically the standard procedure performed in every mix design process. It can however be modified easily to improve the robustness of concrete mixes.
Assuming that one of the constituents in Eq. 9 would deviate from the mean particle size distribution, this deviating fraction $P(d)_{Agg\ S}$ would interact with the other constituents by altering the resulting error sum Δ. Knowing or estimating the deviation during the mix design process would thus allow to change the composition of the other constituents in such a manner, as to minimize the influence of the scattering of one constituent on the total grading curve and thus on the error sum Δ.
Herefore, for each variation j (e.g. mean value, upper and lower bound) of the grading curve of a defined constituent (see Fig. 2), a new mix composition $v_{i=j}$ and the corresponding error sum $\Delta_{i,j=i}$ can be calculated. The mix $v_{i=j}$ and the raw material variation j thus provide an optimum mix yielding a minimum error sum. In a next step, the composition of the mix v_i is kept constant, however being now combined with a new variation j of the varying constituent. This yields a new error sum $\Delta_{i,j}$. Investigating a total of r different variations, besides the value $\Delta_{i,j=i}$ a total of r-1 values for $\Delta_{i,j}$ are obtained. By summation of all of these error sums and normalizing the latter by the corresponding dosage of the investigated and scattering constituent $v_{Agg\ S_j}$ a relative error $\Delta_{i,rel}$ for every mix can be obtained, see Eq. 10.

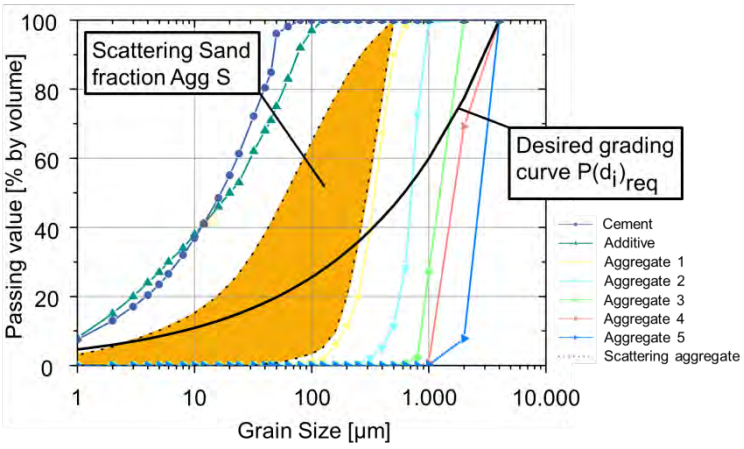


Fig. 2: Grain size distribution of raw materials, desired grading curve and scatter space of grain size distribution of scattering aggregate

By determining an optimum mix $v_{i=j}$ for every variation of the scattering constituent and through determining the relative error for each variations following the procedure described above, the most robust mix can be calculated as the one with a mix composition which provides the minimum relative error $\Delta_{i,rel}$. The result of this procedure is exemplified in Tab. 2.

$$\Delta_{i,rel} = \frac{\sum_{j=1}^{r} \Delta_{i,j}}{v_{Agg\ S_j}} \tag{10}$$

The mean material properties of the scattering mixes investigated experimentally in the lab using the mix composition with the lowest relative error $\Delta_{i,rel}$ (see Tab. 2) and 5 different variations of a scattering sand fraction (see Fig. 2) are detailed in Tab. 3. As can be seen, even the very pronounced variations in the grading curve of the scattering

aggregate led to only very minor variations (expressed as COV) of the mortars material properties.

Tab. 2: Composition of the investigated mixes

	Scattering aggregate Agg S_j, used for optimization (six fractions)					
	Agg $S_{i=1}$	Agg $S_{j=2}$	Agg $S_{j=3}$	Agg $S_{j=4}$	Agg $S_{j=5}$	Agg $S_{j=6}$
Raw materials	mix $v_{i=j}$ [% by volume], determined by optimization					
Cement	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Additive	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Aggregate 1	0,5	3,2	5,9	5,3	2,9	6,6
Aggregate 2	13,0	12,3	11,8	11,9	12,2	11,4
Aggregate 3	4,4	5,2	5,8	5,6	5,3	6,2
Aggregate 4	18,7	17,9	17,3	17,4	17,7	16,8
Aggregate 5	18,3	18,5	18,8	18,7	18,6	18,9
Aggregate S_j	20,1	17,8	15,5	16,0	18,2	15,1
$\Delta_{i,j}$ determined for each base mix I with variation j of Agg S_j						
$\Delta_{i,j}$	$\Delta_{1,j}$	$\Delta_{2,j}$	$\Delta_{3,j}$	$\Delta_{4,j}$	$\Delta_{5,j}$	$\Delta_{6,j}$
$\Delta_{i,1}$	46,4	47,3	48,2	48,0	47,0	48,2
$\Delta_{i,2}$	47,8	47,5	48,4	48,2	47,6	48,4
$\Delta_{i,3}$	52,2	49,8	49,0	49,2	49,9	49,1
$\Delta_{i,4}$	49,2	47,5	47,4	47,2	47,6	47,4
$\Delta_{i,5}$	48,8	48,5	49,1	49,0	48,2	49,0
$\Delta_{i,6}$	53,9	51,8	50,8	51,0	52,0	50,5
$\sum_{j=1}^{6} \Delta_{i,j}$	298,3	292,4	292,9	292,6	292,3	292,6
$\Delta_{i,rel}$	14,8	16,4	18,9	18,3	16,1	19,4

Note: All raw materials except for the aggregates Agg S_j were carefully homogenized and investigated for their grain size distribution and raw material properties before the optimization and mixing process. The variation in the corresponding properties was therefore nill. The variation in the grading curve of the scattering aggregate Agg. S_j can be seen in Fig. 2

Tab. 3: Results of testing on mortars according to Tab. 2

Material properties	Test results (mean value)	Standard deviation	COV
Fresh concrete density	2289 kg/m³	8 kg/m³	0 %
Spread flow without shock	123 mm	2 mm	2 %
Spread flow with shock	212 mm	2 mm	1 %
7 day density	2422 kg/m³	15 kg/m³	1 %
28 day density	2422 kg/m³	13 kg/m³	1 %
7 day flexural tensile strength	6.1 MPa	0.1 MPa	2 %
7 day Compressive strength	30.7 MPa	0.9 MPa	3 %
28 day flexural tensile strength	7.1 MPa	0.2 MPa	3 %
28 day compressive strength	43.3 MPa	1.2 MPa	3 %

4 Summary and Conclusions

A key requirement in the concrete industry today is to ensure a maximum sustainability of the material. As the production of concrete – and especially its raw material cement – is highly energy intensive, this has led to an increased use of secondary cementitious materials as well as the introduction of cement reduced concretes. Combined with the present quality assurance system for concrete production, these changes are highly likely to influence the robustness of the mixes. Before this background, a method for the development of concrete mixes with maximum robustness was presented in this paper. Herein robustness is defined as the inverse of the variation (possibly the COV) in a certain desired material property resulting from a variation in the raw material properties. The key design goal in the development of robust concretes hereby is to identify the raw material properties with the greatest influence on the desired property – such as the strength or the workability – and to develop mixes, which due to the selection of raw materials – and the scattering in the material parameters of the latter – are able to compensate for this scatter. In doing so, constitutive relations describing the influence of a certain raw material parameter (such as the Blaine value of the cement) on the desired concrete property (e.g. the strength) play a very vital role but are still missing in many cases. Using available models it could however be shown, that using the presented techniques mixes with high robustness could be developed. The theoretical findings were verified by experimental investigations.

5 References

[1] Malhotra, V. M. (1999): *Making concrete greener with fly ash*. In: Concrete International, 21. Jahrgang, Nr. 5, 61-66.

[2] Haist, M.; Moffatt, J. S.; Breiner, R.; Müller, H. S. (2014): *Entwicklungsprinzipien und technische Grenzen der Herstellung zementarmer Betone.* In: Beton- und Stahlbetonbau, Heft 109, S.202–215.

[3] Simon, M.J.; Lagergren, E.S.; Snyder, K.A. (1997): *Concrete mixture optimization using statistical mixture design methods*. In Proceedings of the PCI/FHWA international symposium on high performance concrete. S. 230–244.

[4] Scheffé, H. (1958): *Experiments with mixtures.* In: Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological), S.344–360.

[5] Heller, A. (2012): *Systemeigenschaft Robustheit – Ein Ansatz zur Bewertung und Maximierung von Robustheit eingebetteter Systeme.* Dissertation. Fakultät für Informatik, TU Chemnitz.

[6] Gerlach, J.; Steinborn, T. (2014): *Robustheit – Notwendiges Entwurfskriterium beim Bauen mit Beton?!*. In: Festschrift Ludger Lohaus zur Vollendung des sechzigsten Lebensjahres, Berichte aus dem Institut für Baustoffe, Heft 12, S. 55-64, Hannover.

[7] Weber, J. W.; Wesche, K. (1978): *Entwicklung eines Verfahrens zur Vorausbestimmung der Druckfestigkeit von Normal- und Leichtbetonen in Abhängigkeit von den Matrix-und Zuschlageigenschaften unter Anwendung mathematisch-statistischer Verfahren*. Aachen.

[8] Rendchen, K. (1985): *Einfluß der Granulometrie von Zement auf die Eigenschaften des Frischbetons und auf das Festigkeits-und Verformungsverhalten des Festbetons*. Düsseldorf.

[9] Hummel, A. (1959): *Das Beton-ABC* : Ernst & Sohn Verlag, Aachen.

[10] Haist, M. (2010): *Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen.* In: Karlsruher Reihe Massivbau, Baustofftechnologie, Materialprüfung, Nr. 66.

[11] Fuller, W. B.; Thopson, S. E. (1907): *The laws of proportioning concrete.* In: American Society of Civil Engineers (Hrsg.): Journal of the American Society of Civil Engineers. 59, S. 67-143.

[12] Andreasen, A. H. M.; Andersen, J. (1930): *Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten).* In: Kolloid-Zeitung. 50, S. 217-228.

[13] Leippi, A. (2015): *Entwicklung eines probabilistisch basierten Mischungsentwurfsalgorithmus zur Herstellung von Hochleistungsbetonen mit maximaler Robustheit*. Diplomarbeit, Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Karlsruher Institut für Technologie.

Dr.-Ing. Patrick Schäffel, VDZ gGmbH (Vortragender)
Dr.-Ing. Sebastian Palm, VDZ gGmbH
Daniel Schempershofe, PAGEL SPEZIAL-BETON GmbH & Co KG

Vergussmörtel zur Ringraumverfüllung von Off-Shore Windenergieanlagen – Erkenntnisse aus Zulassungsuntersuchungen

1 Einleitung

Off-Shore Windenergie ist ein wesentlicher Baustein der nachhaltigen, regenerativen Energieerzeugung weltweit und damit auch für die Umsetzung der Energiewende in Deutschland. Die Masten von Off-Shore Windenergieanlangen können als Einbein-Konstruktion (Monopile), als Dreibein-Konstruktion (Tripod) oder als 4-Punkt (4-Leg Jacket) ausgeführt und im Meeresboden verankert werden. In der Regel werden dabei Stahlpfähle in die im Meeresboden befindlichen Fundamentrohre eingeführt. Der Ringraum zwischen dem Stahlpfahl und dem Fundamentrohr muss hierbei kraftschlüssig verfüllt werden, um einen dauerhaften Verbund zu gewährleisten. Oft werden hierfür spezielle hochfeste und selbstverdichtende Mörteln und Betone verwendet. Die Bauausführung auf See unterliegt bei der Montage der Masten oft widrigen Witterungsbedingungen. Die verwendeten Baustoffe und Baukonstruktionen sind auf diese Bedingungen abzustimmen, da Mängel, insbesondere bei der Verfüllung des Ringraums, nachträglich nur großem Aufwand behoben werden können. Die verwendeten Baustoffe müssen bei den vor Ort vorherrschenden Umgebungsbedingungen zielsicher verarbeitbar sein und im erhärteten Zustand dauerhaft sein.
Vergussmörtel werden international– beispielsweise nach DNV-OS-C502 (Det Norske Veritas, weltweit größte Schiffs- und Off-shore-Klassifikationsgesellschaft) anhand umfangreicher Untersuchungen qualifiziert und zugelassen. Für die Anwendung in Deutschland ist eine Zustimmung im Einzelfall notwendig, die durch das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrogrographie unter Einbeziehung von Sachverständigengutachten erteilt werden [1]. In diesem Beitrag werden Ergebnisse aus Zulassungsuntersuchungen eines Hochleistungsvergussmörtels zur Ringraumverfüllung von Off-Shore Windenergieanlagen vorgestellt.

2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Untersucht wurden drei Chargen einer Mörtelfertigmischung V1/30 HF der Firma PAGEL SPEZIAL-BETON GmbH & Co KG, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt und beprobt wurden. Der Fertigmörtel ist aus folgenden Ausgangsstoffen zusammengesetzt:

- Portlandzement CEM I 52,5 R gemäß EN 197-1
- Gesteinskörnung gemäß EN 12620 mit einem Größtkorn von 3 mm

- Betonzusatzstoffe:
  - Flugasche gemäß EN 450
  - Microsilica gemäß EN 13263
- Betonzusatzmittel gemäß EN 934-4

Die Laborprüfungen wurden gemäß dem DNV OFFSHORE STANDARD DNV-OS-C502 „Offshore Concrete Structures“, Ausgabe September 2012 durchgeführt [2]. Der Vergussmörtel wurde in einem Tellermischer mit einem Nennvolumen von 125 Liter gemischt.

Entsprechend des Prüfplans des DNV waren die Vorlagerung der Vergussmörtelausgangsstoffe (Zugabewasser und Mörtelfertigmischung), die Herstellung des Vergussmörtels, die Durchführung der Frischbetonuntersuchungen sowie die Lagerung der Prüfkörper bis zur Prüfung bei einer Temperatur von 0,5 °C sowie von 20 °C durchzuführen. Die Lagerung der Prüfkörper erfolgte in Wasser. **Bild 1** zeigt den Temperaturverlauf bei 0,5 °C während der Herstellung des Mörtels im Labor. **Bild 2** zeigt beispielhaft die Lagerung der Prüfkörper in zirkulierendem Eiswasser.

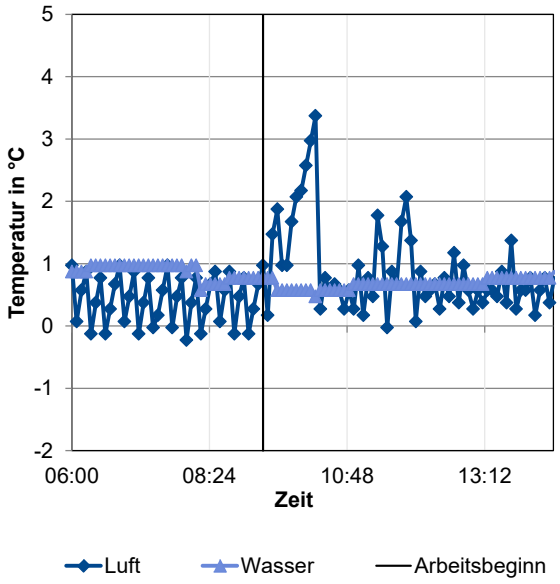


Bild 1 Verlauf der Lufttemperatur bei der Herstellung des Vergussmörtels bei 0,5 °C

Bild 2 Lagerung der Prüfkörper in zirkulierendem Eiswasser

2.1 Frischmörteleigenschaften

Zur Bestimmung der Frischmörteleigenschaften wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Setzfließmaß gemäß ASTM C230 und ASTM C1437 über eine Zeitraum bis zu 120 min
- Frischmörtelrohdichte gemäß EN 12350-6
- Luftgehalt mit dem Druckausgleichsverfahren gemäß EN 12350-7
- Wasserabsondern gemäß ASTM C940 sowie
- das Erstarrungsverhalten gemäß ASTM C191

Bild 3 zeigt beispielhaft das Setzfließmaß in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur.

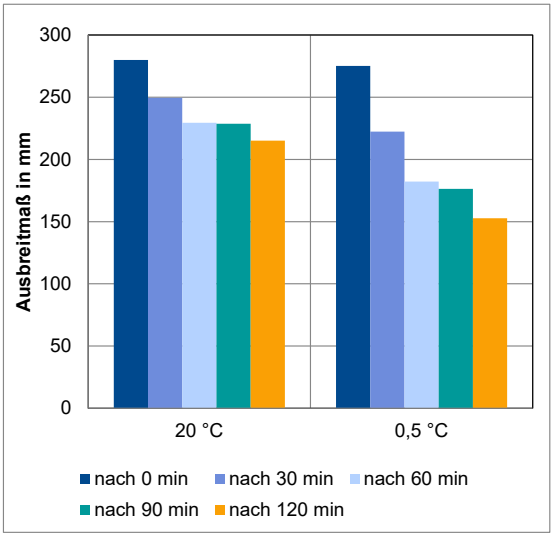


Bild 3 Konsistenz als Setzfließmaß in Abhängigkeit der Zeit jeweils als Mittelwert aus 3 Chargen

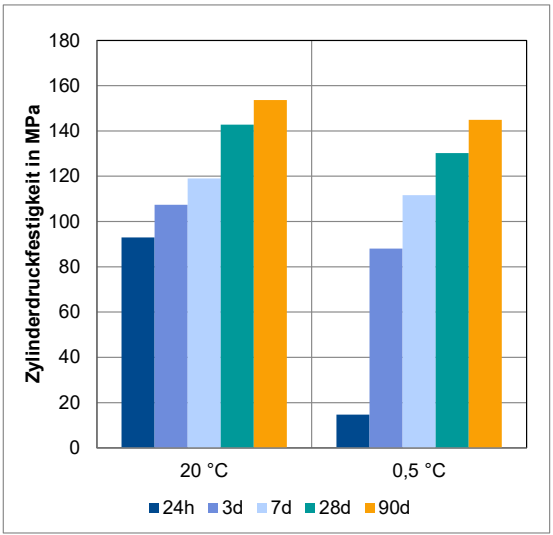


Bild 4 Zylinderdruckfestigkeit in Abhängigkeit der Zeit jeweils als Mittelwert aus 3 Chargen

Die Untersuchungen zeigten, dass der untersuchte Vergussmörtel über einen Zeitraum von 120 min nach Wasserzugabe im untersuchten Temperaturbereich gute Verarbeitbarkeitseigenschaften aufwies, die weitestgehend unabhängig von den Umgebungstemperaturen war. Der Erstarrungsbeginn betrug bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C rd. 6 Stunden, bei 0,5 °C rd. 9 Stunden. Die Frischbetonrohdichte betrug bei einem mittleren Luftgehalt von rd. 1,6 Vol.-% unabhängig von der Temperatur rd. 2500 kg/m³. Ein Wasserabsondern wurde nicht festgestellt.

2.2 Festmörteleigenschaften

Am Festmörtel wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Festbetonrohdichte gemäß EN 12390-7
- Betondruckfestigkeit gemäß EN 12390-3, Lagerung in Anlehnung an EN 12390-2, bis zur Prüfung in Wasser bei einer Temperatur von 0,5 °C und 20 °C

- Biegezugfestigkeit gemäß ASTM C348 an Prismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm
- Statischer E-Modul gemäß ASTM C469 an Zylindern mit einer Höhe h = 300 mm und einem Durchmesser von Ø = 150 mm
- Autogenes Schwinden gemäß ASTM C1698 mit der Wellrohr-Methode
- Kriechen gemäß ASTM C512 an Zylindern mit einer Höhe h = 300 mm und einem Durchmesser von Ø = 150 mm

Am Festmörtel wurden die Druckfestigkeit bis zu einem Alter von 90 Tagen sowohl an Würfeln der Kantenlänge 75 mm als auch Zylindern mit einer Höhe h = 300 mm und einem Durchmesser von Ø = 150 mm bestimmt, die bei Temperaturen von 0,5 °C bzw. 20°C hergestellt und gelagert wurden. Die mittlere Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen, bestimmt an Zylindern betrug 130,2 MPa bzw. 142,8 MPa bei 0,5 °C bzw. bei 20 °C. Der Beton entsprach somit einer Betondruckfestigkeitsklasse C100/115 gemäß EN 206-1. **Bild 4** zeigt die zeitliche Entwicklung der Zylinderdruckfestigkeiten. Im Alter von 90 Tagen waren die Betondruckfestigkeiten bei beiden Temperaturen etwa vergleichbar.

Die Biegezugfestigkeit und der statische Elastizitätsmodul wurden im 28 Tagen ermittelt. Die Biegezugfestigkeit betrug unabhängig von der Lagerungstemperatur rd. 20 MPa. Der statische Elastizitätsmodul betrug, ebenfalls unabhängig von der Lagerungstemperatur, rd. 45 GPa.

Das autogene Schwinden des Mörtels wurde gemäß ASTM C1698 mit der Wellrohrmethode bei 20 °C untersucht.

Das autogene Schwinden von Mörtel ist im Wesentlichen auf die Selbstaustrocknung des Zementsteins zurückzuführen. Der Zeitpunkt, an dem die Selbstaustrocknung im erhärtenden Zementstein beginnt, ist betonspezifisch und wird häufig als „time-zero“ (t_0, Nullzeitpunkt) bezeichnet. Erst ab diesem Zeitpunkt erfolgt im Zementstein der Übergang vom plastischen in den festen Zustand, ab dem Zugspannungen übertragen werden können. Die Verformungen, die ab t_0 auftreten, werden als „spannungsinduzierendes autogenes Schwinden“ bezeichnet. Bei diesen Untersuchungen wurde das jeweilige Erstarrungsende der drei untersuchten Chargen des Fertigmörtels als Nullzeitpunkt gewählt.

Der Vergussmörtel wurde rd. 20 Minuten nach Wasserzugabe in die Wellrohre gefüllt und während des Befüllvorgangs rd. eine Minute verdichtet. Anschließend wurden die Wellrohre in den Versuchstand eingebaut, und die Messung wurde gestartet. Die Messdaten wurden innerhalb der ersten sechs Tage mittels induktiver Wegaufnehmer (s. **Bild 5**) kontinuierlich (alle 5 Minuten) aufgezeichnet. Die Auswertung der Schwindverformungen erfolgte ab dem Zeitpunkt jeweiligen Zeitpunkt des Erstarrungsendes. Danach wurden die Wellrohre aus dem Versuchsstand entnommen, und es wurden

Messmarken angebracht. Damit wurden die Messungen manuell bis zu einem Alter von einem Jahr fortgeführt.

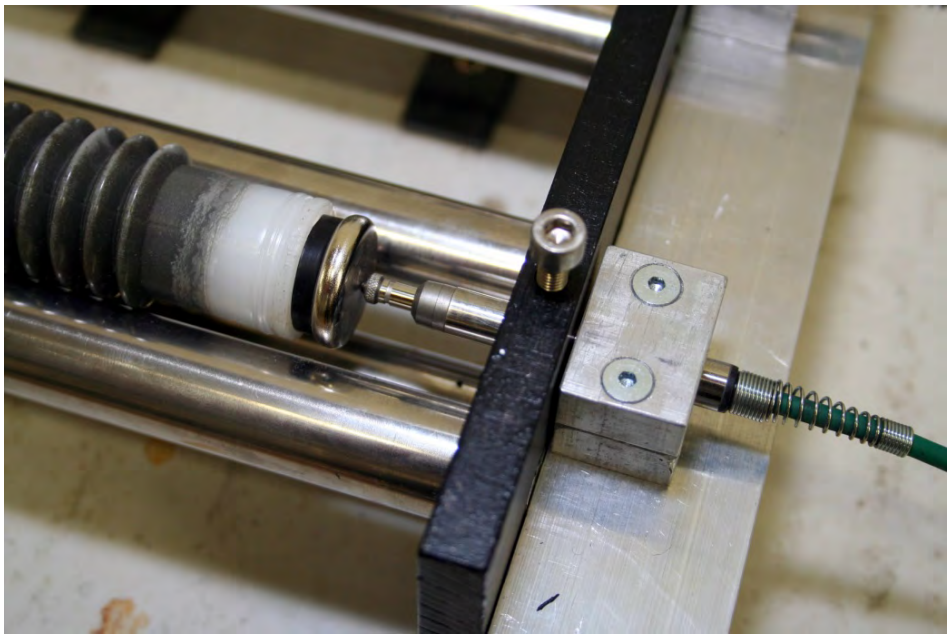


Bild 5 Ankopplung des induktiven Wegaufnehmers zur kontinuierlichen Bestimmung des autogenen Schwindens mit der Wellrohrmethode

Das autogene Schwinden nach einem Jahr bei einer Temperatur von 20 °C betrug im Mittel rd. 0,9 mm/m (s. **Bild 6**).

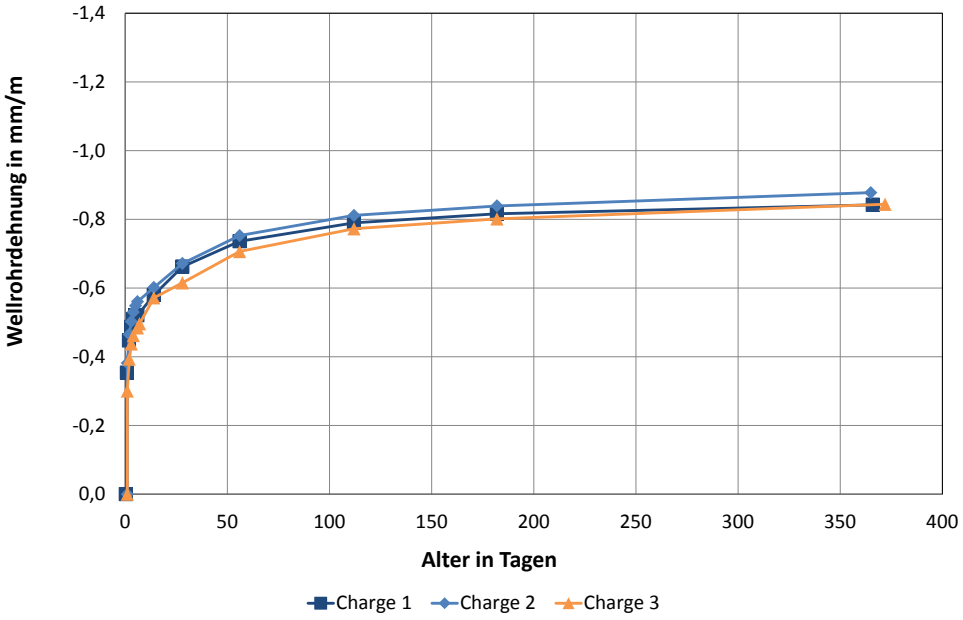


Bild 6 Autogenes Schwinden mit t_0 (time zero) zum jeweiligen Zeitpunkt des Erstarrungsendes

Das Kriechen unter Last wurde gemäß ASTM C512 bei 20 °C beginnend im Alter von 28 Tagen untersucht. Als Versuchslast wurde 1/3 der Druckfestigkeit, also rd. 45 MPa, aufgebracht. **Bild 7** zeigt den Verformungsverlauf der Kriechversuche. Korrigiert um die Anfangsverformung bei Aufbringen der Last betrug die Kriechverformung bis zu einem Alter von 1 Jahr rd. 0,9 mm/m.

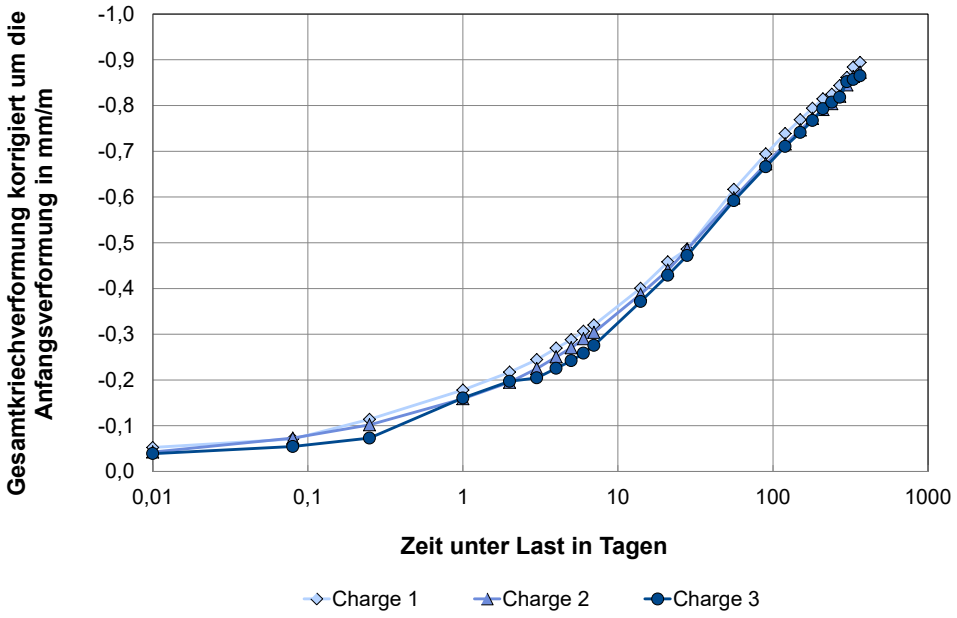


Bild 7 Gesamtkriechverformung unter Last

3 Untersuchungen unter baupraktischen Bedingungen

Zusätzlich zu den Laboruntersuchungen wurden mit dem Vergussmörtel Wandelemente hergestellt, um u. a. Untersuchungen zur Pumpbarkeit, Spaltgängigkeit, der Stabilität des Frischmörtels nach dem Pumpen sowie zur Entwicklung der mechanischen Festbetoneigenschaften im Bauteil durchzuführen. Das hergestellte Wandelement hatte eine Länge von 6 m, eine Höhe von 5 m und einen rautenförmigen Grundriss mit einer maximalen Breite von 0,4 m und einer minimalen Breite kleiner als 0,05 m (s. **Bild 8**). Die Verfüllung des Wandelements erfolgte steigend von unten. Die Einfüllöffnungen befanden sich in einer Höhe von rd. 0,5 m.

Bild 8 Schalung des Wandelements links, ausgeschalte Wand rechts

Die Herstellung erfolgte mit einem Durchlaufmischer. Der gemischte Frischmörtel wurde mit einer Förderpumpe mit einer Leistung von 5,6 bis 6,0 t/h gepumpt. Der Pumpendruck betrug rd. 25 bar. Zur Simulierung der Pumpenwege wurde ein 65 m langer Pumpenschlauch mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet.

Während der Herstellung des Wandelements wurden Frischmörtelproben zur Bestimmung der Konsistenz als Ausfließmaß, des Luftgehalts, der Temperatur und der Dichte entnommen. Im Vergleich zu den Untersuchungen im Labor zeigte sich, dass unter den Bedingungen der Praxisherstellung der Luftgehalt mit im Mittel 3,4 Vol.-% höher war. Damit einher ging einer geringere mittlere Frischmörtelrohdichte von 2440 kg/m³. Die Frischmörteltemperatur betrug rd. 32 °C.

Zwei Tage nach der Herstellung wurde die Schalung des Wandelements entfernt. Insgesamt wurden zur Bestimmung der Eigenschaften des Festmörtels 10 Bohrkerne mit einem Durchmesser von rd. 100 mm und einer Höhe von rd. 200 mm entnommen. An den Bohrkernen wurde die Stabilität des Mörtels und die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen bestimmt. Bis zur Prüfung wurde die Zylinderdruckfestigkeit im Alter von 28 Tagen betrug rd. 127,7 MPa.

In diesen Untersuchungen wiesen die entnommenen Prüfkörper eine weitestgehend homogene Verteilung der Gesteinskörung auf. Zum Teil waren an den Bohrkernen Be-

reiche mit geringeren Anteilen an grober Gesteinskörnung auf oder Trennschichten visuell sichtbar.

Bild 9 Entnahme von Bohrkernen aus dem Wandelement

4 Zusammenfassung

Im Labor der VDZ gGmbH wurde der hochfeste Vergussmörtel V1/30 HF der Firma PAGEL SPEZIAL-BETON GmbH & Co KG entsprechend der Anforderungen des DNV OFFSHORE STANDARD DNV-OS-C502 „Offshore Concrete Structures“, Ausgabe September 2012, untersucht. Alle drei Chargen des Vergussmörtels erfüllten die Anforderungen an die Frischmörtel- und die Festmörteleigenschaften. Auf Basis der Versuchsergebnisse der vorgestellten Untersuchungen wurde eine DNV-Zulassung für die Nutzung im Off-Shore-Bereich erteilt.

Bei den Praxis-Versuchen zur Untersuchungen der Anwendbarkeit des Vergussmörtel unter baupraktischen Bedingungen zeigte sich, dass ein Wandelement erfolgreich verfüllt werden konnte. Die Misch- und Pumptechnik war geeignet, um das Wandelement nahezu hohlraumfrei weitestgehend homogen aus dem Vergussbeton herzustellen.

5 Literatur

[1] Lohaus, Ludger; Schaumann, Peter; Lochte-Holtgreven, Stephan; Bechtel, Anne; Griese, Robert; Lindschulte, Nick: *Zustimmungen im Einzelfall für Grout-Verbindungen in Tragstrukturen für die Offshore-Windenergie* . In: Bautechnik 90 (2013) 7, S.402-409

[2] Norm DVN OS C502 : 2012-09. Offshore concrete structures

Waida, S., Bier, Th.A.

Einfluss von Fließmitteln auf das Erstarrungsverhalten hochfester Mörtel

1. Einleitung

Hochfeste Mörtel sind Gemische aus Bindemittel, Gesteinskörnung, Wasser, Zusatzstoffe und Zusatzmittel. Deren Eigenschaften werden gezielt durch einen niedrigen w/z-Wert, durch Zugabe von puzzolanischen Zusatzstoffen und Fließmitteln eingestellt. Die Verringerung des Wassergehaltes führt zu einer Reduzierung der Kapillarporen im Porengefüge. Der Zusatz von Silikastaub als Füller verbessert den Verbund zwischen der Gesteinskörnung und dem Zementstein im Mörtel. Des Weiteren bilden sich sekundäre Hydratationsprodukte durch die puzzolanische Reaktion mit dem vorab gebildeten Calciumhydroxid [1]. Aufgrund dieser genannten Eigenschaften werden Druckfestigkeiten mehr als 60 MPa erreicht.
Wegen des niedrigen w/z-Wertes müssen Fließmittel eingesetzt werden, um einen verarbeitungsfähigen Mörtel herzustellen. Dabei wirken die meisten Fließmittel verzögernd auf das Erstarrungsverhalten von Zementen [2].
Im Rahmen einer Diplomarbeit [3] wurden zwei verschiedene Fließmittel im Hinblick auf das Verarbeitungsverhalten, Erstarrungsverhalten und die Festigkeit an hochfesten Mörtelsystemen untersucht. Für die Versuchsreihen wurde einerseits ein Fließmittel auf Basis eines Polyethylengykols (FM A) und anderseits ein Fließmittel auf Basis eines Polycarboxylatethers (FM B) eingesetzt.

2. Versuchsdurchführung

In der Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des verwendeten Mörtelsystems dargestellt. Es wurden dazu die in Abb. 1 dargestellten Rohstoffe Portlandzement (Z), Quarzsand (QS), Quarzmehl (QM) und Silikastaub (MS) verarbeitet. Die Zusammensetzung blieb konstant, lediglich die Art des Fließmittels (FM A oder FM B) wurde verändert. Der Austausch von FM A durch FM B beeinflusste neben dem Fließverhalten auch das Verarbeitungs- und Erstarrungsverhalten sowie die Festigkeitsentwicklung der Mörtel. Der Mörtel mit dem FM A zeigte beispielsweise eine steifere Konsistenz gegenüber dem Mörtel mit dem FM B. Proben mit FM A konnten hingegen bereits nach einer Stunde entschalt werden.

Tab.1: Zusammensetzung des Mörtelsystems

Z	QS/Z	QM/Z	MS/Z	FM/Z	W/Z
1	1	0,2	0,2	0,02	0,24

Für die Versuche wurden die trockenen Komponenten vorgemischt und dann das Wasser dazugegeben. Während des Mischvorganges, nach der Wasserzugabe, fand ein Umschlagen von der erdfeuchten Masse zu einer viskosen Masse statt. Nach diesem Umschlagpunkt wurde die Masse weitere zwei Minuten lang gemischt.
Dieser Mischvorgang wurde für alle durchgeführten Versuche, Bestimmung der Erstarrungszeiten, Wärmflussmessungen, Festigkeitsbestimmung und in-situ XRD, angewandt.

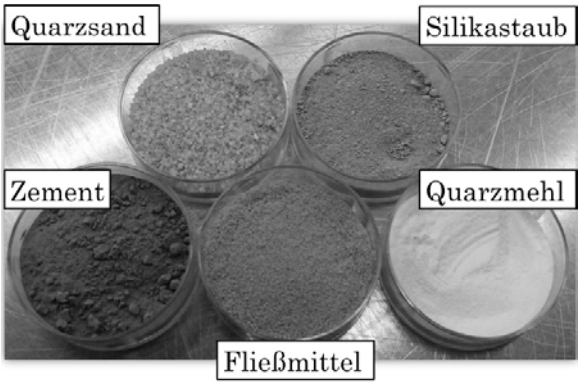


Abb.1: verwendete Rohstoffkomponenten

3. Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Vicat Messung wurden die Erstarrungszeiten der Zementpasten ermittelt. Dabei wurden, je nach Fließmittel, unterschiedliche Ergebnisse ermittelt. In Abb. 2 sind diese dargestellt. Als Vergleichswerte sind die Vicat Zeiten des Zementes ohne Fließmittel ebenfalls bestimmt worden. Es zeigt sich, dass bei Verwendung des Fließmittels FM A die Erstarrungszeiten des Zementes wesentlich kürzer sind. Mit Fließmittel FM B reagiert das System deutlich verzögert. Die Ursache für die beschleunigte Wirkung des FM A kann mit einer spät einsetzenden Ettringitbildung, wie Abb. 5 zeigt, erklärt werden. Hier entsteht Ettringit nicht direkt nach der Wasserzugabe, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt, so dass die entstandenen Ettringitkristalle durch den Mischvorgang nicht zerstört werden und ein frühes Ansteifen bewirken. Eine mögliche Ursache für die verzögernde Ettringitbildung kann in den unterschiedlichen pH-Werten der Fließmittel zu finden sein.

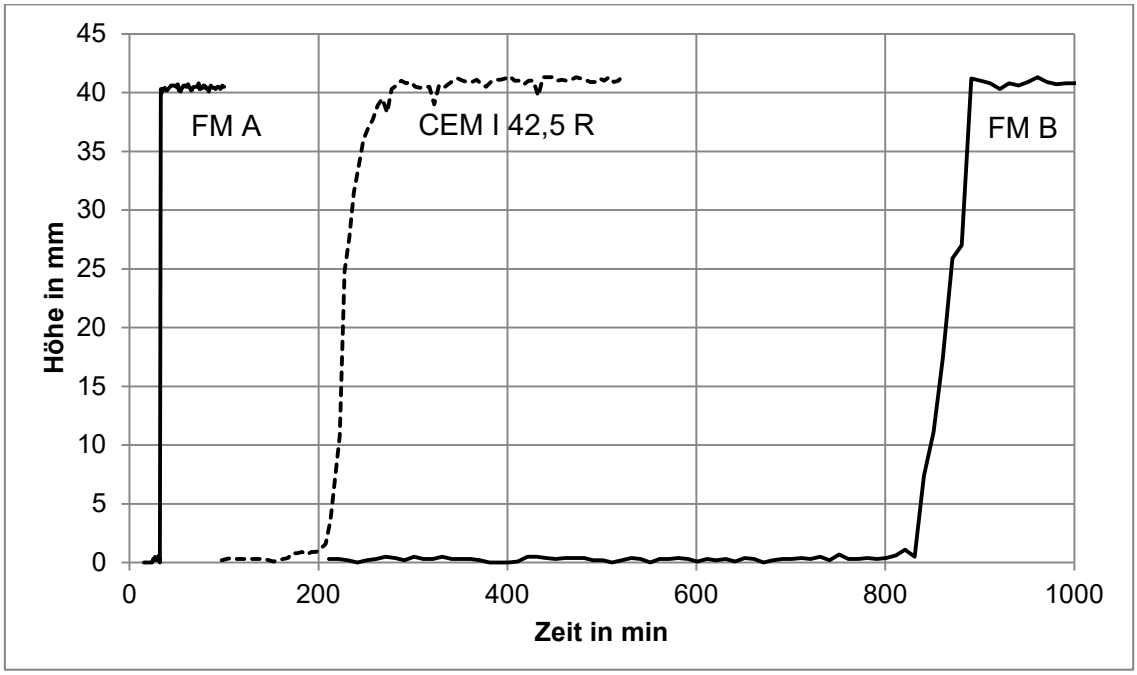


Abb.2: Einfluss der Fließmittel auf die Erstarrungszeiten

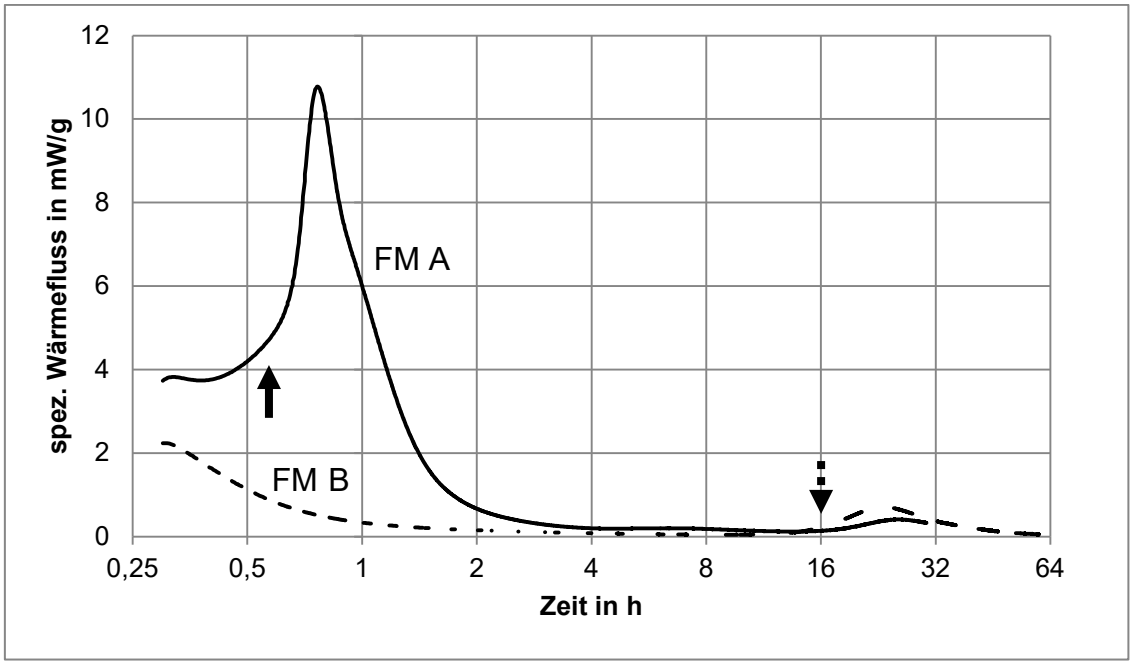


Abb.3: Einfluss der Fließmittel auf die Wärmeflusskalorimetrie

Mit den kalorimetrischen Messungen lassen sich die Ergebnisse der Vicat Tests bestätigen. Abb. 3 zeigt die ermittelten Wärmeflusskurven der gemessenen Mörtel.
Dabei wurden die Proben extern gemischt und danach die Wärmeentwicklung aufgezeichnet. Die Mörtelprobe mit dem FM A zeigte bereits nach 45 min eine hohe Wärmeentwicklung, die auf die Bildung des Ettringits schließen lässt (Abb. 5). Das Erstarren liegt im gleichen Zeitfenster. Die Pfeile in Abb. 3 markieren den Erstarrungsbeginn der Systeme. Bei Mörteln mit FM B ist dieser erste starke Peak nicht erkennbar. Hier erkennt man den sehr späten Erstarrungsbeginn, der mit der CSH-Phasenbildung übereinstimmt.

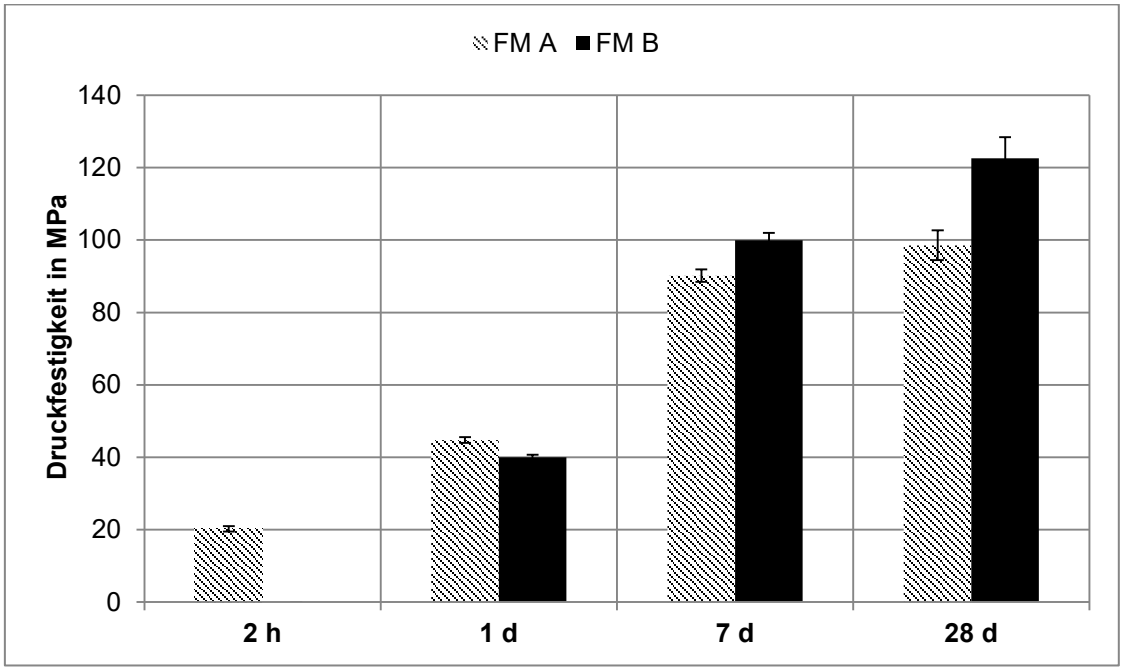


Abb.4: Einfluss der Fließmittel auf die Druckfestigkeit

Als Gemeinsamkeit weisen die beiden Fließmittel die verzögernde Wirkung auf die CSH-Phasenentwicklung auf. Diese CSH-Phasenbildung beginnt bei einem reinen CEM I 42,5 R System bereits nach ca. drei bis fünf Stunden. Nach Zugabe der Fließmittel wird erst nach etwa 16 Stunden der Hydratationspeak erkennbar.
Die vorrangige Bildung des Ettringits bei der Verwendung von FM A führt hinsichtlich der 28 d-Festigkeit zu niedrigeren Druckfestigkeitswerten gegenüber der Verwendung von FM B (Abb. 4). Dabei zeigt sich, dass die frühzeitig erstarrte Mörtelprobe für die weitere Festigkeitsentwicklung von Nachteil ist, da bei einsetzender Hydratation der Mörtel bereits erstarrt ist und damit Mikrorisse im Gefüge generiert werden können.
Ein weiterer Einflussfaktor liegt in der Konsistenz der beiden Mörtelproben. Da aus der fließfähigeren Masse die Luftporen während des Verdichtens leichter auszutreiben sind. Trotz alle dem können 28 d-Festigkeiten um die 100 MPa erreicht werden.
Betrachtet man dagegen die hohen Frühdruckfestigkeitswerte des Mörtels FM A, so zeigt sich ein hohes Potential für weitere Versuche. Da dieser Mörtel bereits nach einer Stunde aus der Form entschalt werden kann, sind vielseitige Einsatzmöglichkeiten denkbar.
Abschließend wurden in–situ XRD durchgeführt zur Überprüfung um die bisher gewonnen Ergebnisse aus der Bestimmung der Erstarrungszeitpunkte dem Wärmefluss und der Druckfestigkeit zu überprüfen. Mit dieser gelang es, die unterschiedlichen Entwicklungen der Mörtelsysteme zu belegen.
Durch die lange Mischzeit fehlen die ersten 10-15 min der Phasenentwicklung. Der Unterschied in der Ettringitbildung ist dennoch deutlich erkennbar. In Abb. 6 (FM B) ändert sich der Ettringitgehalt nur leicht, das heißt, dass die Bildung dieser Phase bereits während des Mischen stattfand. Die früh gebildeten Kristalle wurden aber durch das Mischen zerstört und der Mörtel bleibt bis zur Hydratphasenbildung plastisch.
Abb. 5 zeigt die Phasenentwicklung eines Mörtels mit FM A. Hier zeigte sich, wie schon erwähnt, die spätere Entstehung des Ettringits als Grund für das frühe Erstarrungsverhalten. Die Phasenbildung setzt erst nach dem Mischen ein. Aus dem Diagramm ist abzulesen, dass nach etwa 30 min die Ettringitbildung einsetzt, was mit den Ergebnissen aus der Vicatmessung und der Bestimmung des Wärmeflusses übereinstimmt.

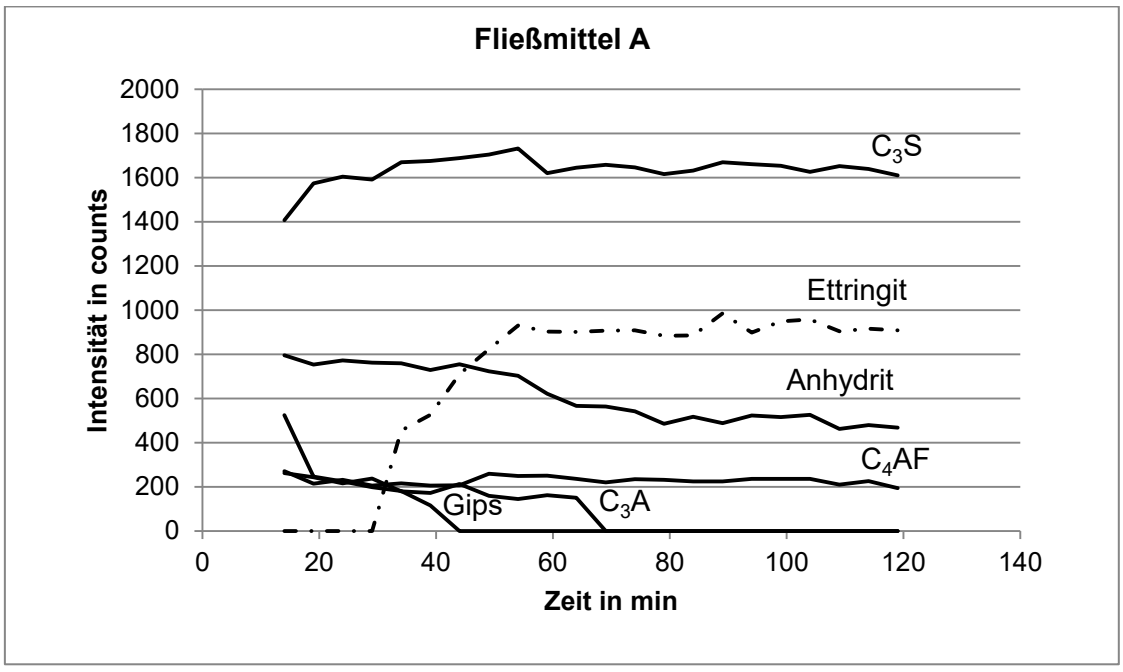


Abb.5: Phasenentwicklung des Fließmittels A

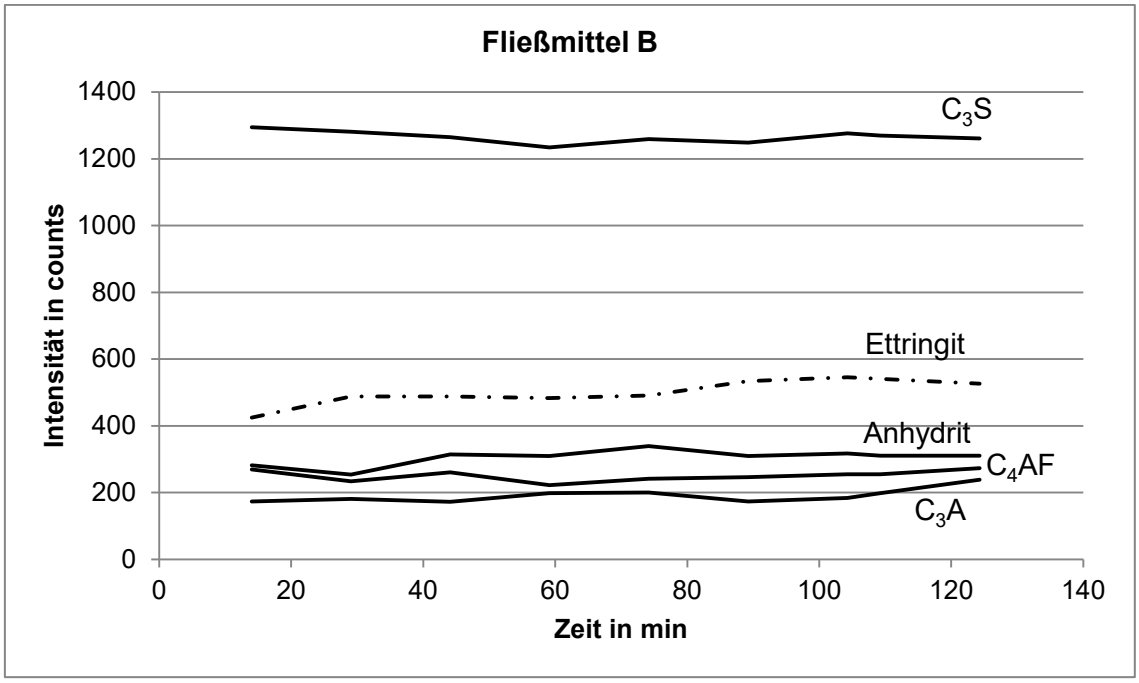


Abb.6: Phasenentwicklung des Fließmittels B

4. Zusammenfassung

Bei der Herstellung von hochfesten Mörteln oder Betonen sind Hochleistungsfließmittel unverzichtbar, da sonst keine Verarbeitung dieser Systeme möglich wäre.
Die Untersuchungen hier haben gezeigt, dass die Art des eingesetzten Fließmittels Einfluss auf das Erstarrungsverhalten und demzufolge auf die Ausbildung der Phasen im Mörtel nehmen. Für das frühe Erstarrungsverhalten bei dem Mörtel FM A ist die Bildung des Ettringit von Bedeutung. Es konnte gezeigt werden, dass der Zeitpunkt der Ettringitbildung mit der Art des eingesetzten Fließmittels zusammenhängt. Der pH-Wert des Fließmittels scheint hierbei eine wesentliche Rolle zu spielen und kann ein schnelles Erstarren eines reinen Portlandzementsystemes bewirken. Dies macht das Entformen bereits nach einer Stunde möglich, obwohl der Mörtel lediglich aus Portlandzement, Sand, Füller und Wasser mit Fließmittel besteht. Dieser Effekt soll in weiteren Untersuchungen näher betrachtet werden.

Literatur

[1] Schneider, U.; Horvarth, J.; König, G.; Dehn, F.: *Materialverhalten von ultrahochfesten Betonen (UHPC)*, Ernst & Sohn Beton- und Stahlbau 96, Heft 7, 2001, S. 468-477

[2] Hirschi, T.; Wombacher, F.: *Influence of different superplasticizers on UHPC*, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau,Heft 10, 2008, S.77-84

[3] Waida, S.: *Einfluss von Zusammensetzung und Lagerungsbedingungen auf die Festigkeit hochfester Mörtel,* Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg 2014

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Sandra Waida sandra.waida@ikgb.tu-freiberg.de
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik
Leipziger Straße 28
09599 Freiberg

Schmidt, M.; Scheffler, B.; Piotrowski, S.

Multifunktionale und lärmmindernde Betondecken aus UHPC - Material, Bemessung und Konstruktionsmethoden

1. Einleitung

Bedingt durch die enorme Zunahme der Belastung der Verkehrsinfrastruktur sind sowohl die Entwicklung von dauerhaften als auch gleichzeitig leisen Betonfahrbahnen zentrale Themen in Forschung und Praxis. Dem steigenden Instandsetzungs- und Erhaltungsaufwand für Fahrbahnbefestigungen kann infolge der zumeist beschränkten öffentlichen Mittel nur bedingt Rechnung getragen werden. Zudem wird Verkehrslärm zunehmend als krankmachender Stress wahrgenommen. Einen alternativen Ansatz stellen neue, nachhaltige und zudem sehr leise multifunktionale Betondecken aus ultrahochfestem Beton (UHPC) dar. Zwei Konstruktionsprinzipien wurden erprobt. Innerhalb eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojektes wurde eine Methode für den Einbau mit einem konventionellen Gleitschalungsfertiger entwickelt. In einem vom Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) finanzierten Vorhaben wurde eine Fertigteilbauweise für die schnelle Straßeninstandsetzung oder den Neubau entwickelt. Industrieunternehmen und Forschungsinstitute waren an beiden Projekten beteiligt. Zwei Demonstratoren wurden erfolgreich errichtet.

2. Straßenkonstruktionen aus UHPC

2.1 Motivation

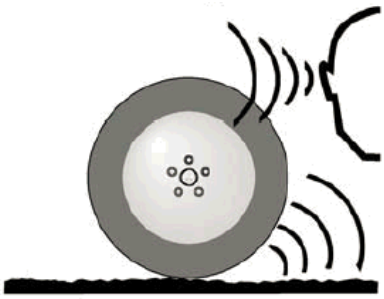
Mit dem sog. „Whitetopping“-Verfahren werden in vielen Ländern geschädigte Verkehrswege ertüchtigt. In Deutschland wird dabei traditionell Normalbeton, je nach Belastung bis zu 27 cm dick, verwendet. Dabei werden große Materialmengen verbraucht und z. B. die Durchfahrtshöhe unter Brücken erheblich reduziert. Im Gegensatz dazu können mit ultra-hochfestem Beton auch bei Schwerverkehr geringere Schichtdicken realisiert und durch die wesentlich höhere Dauerhaftigkeit die Lebensdauer auf bis zu 50 Jahre verdoppelt werden [1]. In der aktuellen Verkehrsprognose 2030 des Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) wird von einer Zunahme des Schwerverkehrsaufkommens von bis zu 40 % innerhalb der nächsten 15 Jahre ausgegangen [2]. Unter diesen Umständen ist es erforderlich Bauweisen für lärmarme Betonstraßen zu entwickeln, da es beim Bau von Betondecken nach aktuellem Stand der Technik nicht möglich ist eine Lärmreduzierung im Vergleich zum deutschen Referenz-Fahrbahnbelag von mehr als D_{StrO} = -2 dB (A) zu erzielen [3]. Akustische Simulationen für dichte, texturierte Fahrbahnoberflächen zeigen jedoch ein theoretisches Lärmminderungspotential von bis zu D_{StrO} = -5 dB (A). Mit der herkömmlichen Ortbeton-Bauweise kann eine dauerhaft hohe Oberflächen- und Betonqualität im Sinne einer wirksamen Lärmreduzierung nicht erzielt und filigrane Texturen nicht präzise genug abgebildet werden.

2.2 Materialeigenschaften

Ultra-hochfester Beton wird hauptsächlich über die Druckfestigkeit, von i.d.R. über 150 N/mm², definiert. Die drei wesentlichen Prinzipien des Werkstoffes sind ein sehr niedriger w/z-Wert von etwa 0,2 [-] (vgl. Straßenbeton: 0,45 [-]) [4], der Einsatz von hochleistungsfähigen Fließmitteln auf Basis von Polycarboxylatether (PCE) und die Optimierung der Packungsdichte der feinen Partikel, kleiner als 125 µm. Daraus resultiert eine sehr dichte Mikrostruktur, fast ohne Kapillarporen. Gezielt ausgewählte Fließmittel unterstützen durch elektrostatische und sterische Abstoßung die Herstellung, müssen jedoch in Art und Zugabemenge speziell angepasst werden [5]. Mit optimierter Packungsdichte steigt die Anzahl an Kontaktstellen im System und infolgedessen die Belastbarkeit des Materials. An der Universität Kassel wurden bestehende Algorithmen zur Optimierung der Packungsdichte von feinen Stoffen entsprechend weiterentwickelt, sodass das Verhältnis von feinen zu gröberen Körnungen optimiert werden kann [6]. Folglich wird weniger Wasser benötigt und kleinere Zwischenräume mit CSH-Phasen überbrückt. Die Zementsteinmatrix wird dichter und ein durchgängig niedrigerer Porengehalt im Material kann erzielt werden [7]. Durch die zuvor beschriebenen Charakteristika ist die Werkstoffmatrix jedoch sehr spröde. Für ein duktileres Materialverhalten, insbesondere im Nachbruchbereich, werden Mikrostahlfasern eingesetzt. Durch die optimierte Mikrostruktur ist UHPC im Vergleich zu normal- oder hochfestem Beton hoch frosttaubeständig und nahezu undurchlässig für Chloride, Alkalien und Flüssigkeiten, wodurch die Bewehrung geschützt wird und das Risiko einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion ausgeschlossen werden kann. Die Betondeckung kann gegenüber Normalbetonbauteilen gleicher Exposition um mehr als 50 % reduziert werden. So können niedrigere Konstruktionshöhen und damit ein Materialersparnis ermöglicht werden und die Stabstahlbewehrung dennoch statisch günstig angeordnet werden. Durch das Zusammenwirken der Bewehrung kann zudem eine effektive Rissbreitenbeschränkung realisiert werden, sodass auch dünne, durchgehend bewehrte Schichten gebaut werden können. Speziell designte Oberflächenstrukturen bewirken eine signifikante Reduzierung der Reifen-Fahrbahn-Geräusche. Die filigrane Textur kann zielsicher abgebildet werden und bleibt durch den außerordentlich hohen Widerstand gegen Witterung und Verschleiß dauerhaft bestehen.

2.3 Lärmreduzierende Fahrbahnoberfläche

Innerhalb von Forschungsprojekten konnten Texturen für dichte Fahrbahnoberflächen entwickelt werden die höhere Lärmminderungswerte von bis zu D_{StrO} = -5 dB (A) erreichen. Die vorgestellten Konzepte verfolgen zum einen die Umsetzung einer Ortbetonbauweise mit einem entsprechenden Texturierungsverfahren und zum anderen eine Fertigteilbauweise mit einer schalhautseitig installierten Strukturmatrize. Abb.1 (links) zeigt schematisch die Entstehung von Rollgeräuschemissionen, welche durch die gezielte Texturierung beeinflusst werden. Die innerhalb der Verbundvorhaben verwendete Fahrbahntextur wurde von Müller BBM entwickelt.



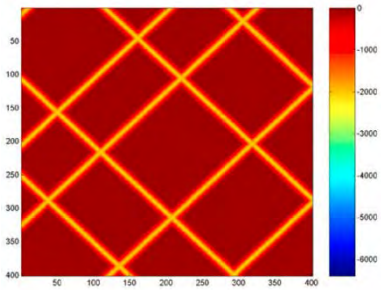


Abb.1: links: Rollgeräuschentstehung [8]; rechts: „UHPC-Textur 2010“, Maße in µm [9]

Auf Grundlage von Berechnungen mittels des mathematischen Modells SPERoN wurde im Falle einer optimalen Ausführung der gewählten Bauweise sogar eine Lärmreduzierung von mehr als D_{StrO} -6 dB (A) vorhergesagt [10]. Die Textur „UHPC Textur 2010“ (Abb.1 (rechts)) wurde als die geeignetste Variante einer Vielzahl von Konfigurationen ausgewählt und in vorangegangen Forschungsprojekten bereits erfolgreich auf synthetischen Materialien zur Geräuschreduzierung getestet [9]. Die Herausforderung bestand darin die Technologie der gezielten Texturierung auf einen mineralischen Werkstoff zu übertragen und vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Lärmminderung zu erreichen.

3. Konstruktionskonzept Ortbetonbauweise

3.1 Allgemeines

Im Projekt wurde ein durchgehend bewehrtes UHPC-Deckensystem entwickelt, welches aus einer oberen, nur 20 mm dünnen Verschleißschicht besteht, die auf die darunterliegende, tragende, rund 150 mm starke Deckschicht aufgebracht wurde. Dafür wurden Betone entwickelt und erprobt die die spezifischen Anforderungen des Straßenbaus, insbesondere im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und den Einbau mittels konventionellem Gerät, erfüllen. An dieser Stelle wird auf bereits veröffentlichte Beiträge verwiesen, welche die Thematik der oben genannten Punkte beinhalten [11]. Nachfolgend wird auf die großmaßstäbliche Umsetzung der Bauweise im Rahmen eines Demonstrators eingegangen.

3.2 Herstellung des Demonstrators

Die Ergebnisse aus umfangreichen Untersuchungen im Labormaßstab wurden in den realen Maßstab überführt und die Betone dabei abschließend angepasst. Durch den hohen Gehalt an feinen Materialien ist eine erhebliche Mischenergie zur Herstellung der Hochleistungsbetone erforderlich. Agglomerationen müssen vermieden, bzw. aufgebrochen und eine ausreichende Homogenität der Mischung gewährleistet werden. Die Mischzeit sollte dabei möglichst kurz sein um die Betontemperatur niedrig zu halten und dem Straßenfertiger eine konstanten Materialstrom zur Verfügung zu stellen. Die Mischungen wurden mit Intensivmischern der Maschinenfabrik Gustav Eirich hergestellt.

Abb.2: Intensivmischer R28
© Eirich

Für jede Schicht wurde ein Intensivmischer, entsprechend des verwendeten Betons (Deck- und Verschleißschicht) sowie ein Gleitschalungsfertiger eingesetzt, um den Einbau „frisch-in-frisch“ sicherzustellen. Hinter dem zweiten Fertiger wurde die Oberfläche mittels einer Nachbehandlungsbühne texturiert. Die Intensivmischer von Eirich ermöglichten es das Mischregime auf die speziellen Bedürfnisse des Materials anzupassen. Die Mischer sind mit einem drehenden Mischbehälter, einem exzentrisch gelagerten Mischwerkzeug und einem feststehenden Mehrzweckwerkzeug ausgestattet, sodass das gesamte Material, insbesondere die verschiedenen Pulverbestandteile und die Mikrostahlfasern, ohne Trennung oder Agglomeration gemischt wurden. Eine ideale Kornverteilung und die Benetzung durch die flüssigen Komponenten wurden realisiert obwohl die Mischzeit auf ein Minimum beschränkt wurde. Der Beton für die Deckschicht wurde mit dem Modul R28, siehe Abb.2, gemischt. Der Mischvorgang dauerte 3,5 Minuten, mit Befüllen und Entleeren des Mischers nur etwas mehr als 4 Minuten. Um dem Straßenfertiger kontinuierlich Beton vorzulegen, wurden je zwei Mischungen von etwa 2,5 m³ hergestellt und zum Einbauort transportiert. Während des gesamten Bauprozesses wurden Tests durchgeführt, um die Qualität des Betons zu bewerten und die Ergebnisse der Labortests zu bestätigen. Die Werte der Frischbetonprüfungen waren über den gesamten Einbau hinweg konstant. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Materialqualität gleichbleibend hoch und analog zum Labormaßstab war. Der Beton für die Verschleißschicht wurde mit einem kleineren Modul (R23) gemischt. Für den Einbau der kombinierten Betondecke standen zwei Gleitschalungsfertiger vom Typ SP500 der Firma Wirtgen zur Verfügung. Die untere Deckschicht hatte eine Dicke von 15 cm und die obere Verschleißschicht sollte nur 2 cm dick sein. Die letztgenannte Anforderung konnte durch die Verwendung des konventionellen Einbaugeräts nicht eingehalten werden. Die Mischung daher durch starke Änderung der Konsistenz an den Fertiger angepasst, wodurch die spezifischen Eigenschaften (Texturieren, Festbetonkennwerte) negativ beeinflusst wurden. Die Verdichtung des Betons erfolgte über Hochfrequenzvibratoren, oberhalb der kontinuierlich ausgelegten, doppellagigen Bewehrung. Die durchgehende Bewehrung und der vor den ersten Fertiger gelegte Frischbeton ist in Abb.3 (links) dargestellt. Die verwendeten Bewehrungsmatten (R 9.42 / 6.04, BSt 500 S (A)) wurden an der Oberseite von ca. 24 mm Beton überdeckt (+ 20 mm Verschleißschicht) und an der Unterseite von ca. 30 mm.

Abb.3: links: Deckschicht-Material vor dem Fertiger; rechts: Deckschicht nach dem Einbau

Nach dem Verlassen der Gleitschalung war die Deckschicht formstabil und wies eine glatte, gleichmäßige und geschlossene Oberfläche auf. Wegen des fehlenden Querglätters sind die Ränder der Schicht teilweise abgerundet. Der Hochleistungswerkstoff UHPC für die Deckschicht wurde mittels eines üblichen Gleitschalungsfertiger verdichtet, eingebaut und geglättet. Der Einbau war sehr erfolgreich, siehe Abb.3 (rechts).

3.3 Untersuchungsergebnisse und Texturierung

Die Struktur des Betons war optisch sehr dicht, die Stahlfasern sowie die Gesteinskörnung waren homogen in der Bindemittelmatrix verteilt. Die Festbetoneigenschaften des erhärteten Betons wie z.B. die Druckfestigkeit, der Elastizitätsmodul und die Porosität waren vergleichbar mit dem im Labor hergestellten Beton [12]. Obwohl die Rezeptur für die UHPC Verschleißschicht geändert wurde, war es möglich sie an ausgewählten Stellen auf der Deckschicht zu applizieren und die Textur einzuprägen. Hier wurden im Nachgang akustische Untersuchungen durchgeführt um das Lärmminderungspotential abzuschätzen. Getestet wurden sowohl Abschnitte guter als auch Teile mit unbefriedigender Texturqualität um einen breiten Bereich von Werten aufzunehmen. Das Resultat war eine Lärmreduzierung von D_{StrO} -3 bis -4 dB (A). Ergebnissen zufolge die während der Entwicklungsphase bei einem Feldtest erhoben wurden, können - unter optimalen Bedingungen - D_{StrO}-Werte von -6 dB (A) erreicht werden. Im Bereich der Technik zum Aufbringen der geräuschmindernden Textur in großem Maßstab gibt es erhebliches Verbesserungspotential. Gleichwohl sind die Ergebnisse dieser ersten Realisierung eines Zweischicht-Systems aus UHPC für lärmarme Betonfahrbahnen, hergestellt mit einem herkömmlichen Gleitschalungsfertiger, sehr beeindruckend. Die Textur, eingebracht unter Baustellenbedingungen, ist in Abb.4 zu sehen.

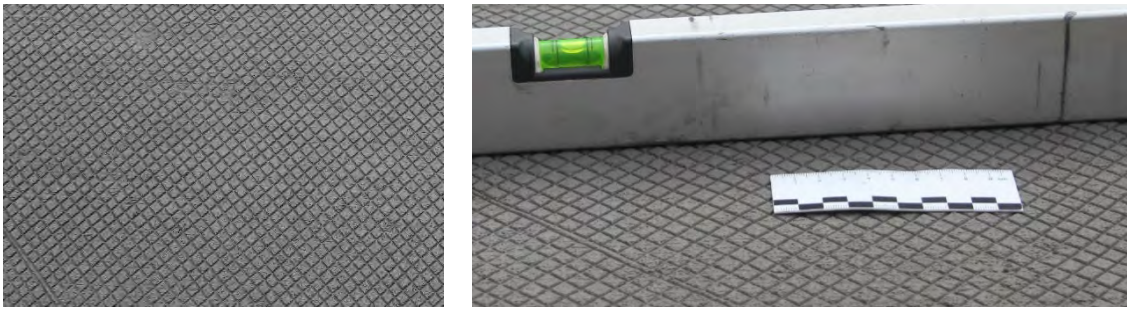


Abb.4: links: Texturiertes Teilstück des Demonstrators; rechts: Detail

4. Fertigteilbauweise

4.1 Materialentwicklung

Im Gegensatz zur Ortbetonbauweise werden Fertigteile witterungsunabhängig in der kontrollierten Umgebung einer Produktionshalle hergestellt, sodass eine konstante Qualität der Oberflächentextur sowie der Materialeigenschaften gewährleistet werden konnte. Die Materialentwicklung umfasste neben einer umfassenden Charakterisierung der Ausgangsstoffe die theoretische Optimierung der Hohlraumfüllung auf deren Grundlage schließlich spezifische Betonrezepturen entworfen und getestet wurden. Besonderes Augenmerk wurde hier auch auf die Einstellung der rheologischen Parameter gelegt, um die filigrane Oberflächentextur ideal abzubilden. Zudem standen Dauerhaftigkeitsparameter wie Porosität, Druck- und Abriebfestigkeit im Fokus der Un-

tersuchungen. Eine Auflistung der maßgebenden Festbetoneigenschaften ist in Tab.1 zu finden.

Tab.1: Ergebnisse der Festbetonprüfungen

Testmethode	Dauer	Einheit	UHPC-FT
Druckfestigkeit	28 d	[N/mm²]	176,0
Biegezugfestigkeit	28 d	[N/mm²]	14,1
Dichte	28 d	[kg/dm³]	2,62
Statischer Elastizitätsmodul	28 d	[N/mm²]	54.000
Porosität [1] (Kapillarporen)	28 d	[V.-%]	5,4 (< 1,0)
Chlorideindringtiefe [2] nach	120 h	[mm]	< 1
Frost-Tausalz-Widerstand	28 Zyklen	[g/m²]	< 50
Autogenes Schwinden [3] nach	1 d	[‰]	0,37
Autogenes Schwinden [3] nach	12 d	[‰]	< 0,5
Carbonatisierungstiefe [3] nach	90 d	[mm]	< 2
Abrasionswiderstand (Böhme)	352 Zyklen	[cm³/50 cm²]	1,34

[1] Quecksilberdruckporosimetrie; [2] [14]; [3] 20 °C/65 % rel. Feuchte

Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mittels 3-D-Messungen analysiert. Detaillierte Ergebnisse zum Mischungsentwurf sind [13] zu entnehmen. In der Betondecke entstehen Zug- und Biegezugspannungen, welche zur Ermüdung und damit zum Verlust der Tragfähigkeit des Straßenaufbaus führen können. Für die Bemessung nach Regeln des Stahlbetonbaus ist daher das Verhalten der Struktur unter einer kontinuierlichen dynamischen Belastung erforderlich. Die Probekörper zur Bestimmung der Dauerschwellfestigkeit wurden aus Fertigteilen des Produktionsmaßstabs herausgearbeitet. Zunächst wurden Proben der Abmessung 1,0 m × 0,5 m beprobt um Informationen zum Testprogramm für die Proben der Abmessung 2,5 m × 1,75 m zu generieren. Für die Ermüdungstests wurden die Werte der Oberlast auf 30 %, 50 % und 40 % der Bruchlast (210 kN) eingestellt, die aus den kleinformatigen Versuchen ermittelt und extrapoliert wurde. Die Unterlast betrug konstant 2 kN. In der Regel erreicht Beton die Dauerschwellfestigkeit bei 2 Millionen Lastwechseln. Dies diente als Abbruchkriterium. Der erste der drei großformatigen Versuche wurde mit einer Oberlast von 63 kN (30 %) durchgeführt. Die 2 Millionen Lastwechsel wurden schadensfrei ertragen. Die anschließend ermittelte Bruchlast betrug 196 kN. Im zweiten Versuch wurde die Oberlast auf 105 kN (50 %) erhöht. Hier versagte der Prüfkörper bei ca. 1,22 Millionen Lastwechseln schlagartig. Der dritte Versuch erfolgte bei einer Oberlast von 84 kN (40 %). In diesem Fall ertrug der Prüfkörper 3 Millionen Lastwechsel schadensfrei. Die ermittelte Bruchlast lag auf dem Niveau der statischen Bruchlast, erzielt ohne dynamische Vorbelastung.

4.2 Herstellung der Fertigteile und Bau der Teststrecke

Die Fahrbahnplatten mit lärmreduzierender Textur wurden mittels eines in der Schalung applizierten negativen Abdrucks derselben sowie eines speziell für diesen Anwendungsfall entwickelten UHPC produziert. Für die Übertragung des Labormaßstabs in den Produktionsmaßstab wurden zahlreiche Werksversuche durchgeführt und der Mischungsentwurf sowie die Verfahrenstechnik in einem iterativen Prozess optimiert. Der Werkstoff wurde in konventionellen Zwangsmischern gemischt und in einem engen

Zeitfenster verarbeitet. Produktionsbegleitend wurde der Beton geprüft. Die Frisch- und Festbetoneigenschaften waren ähnlich zu den im Labor ermittelten Daten.

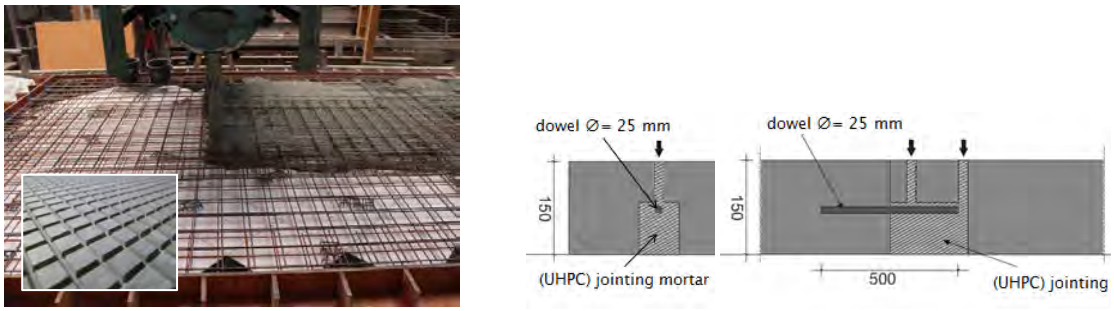


Abb.5: links: Betonage eines Fertigteilelements; rechts: Verbindungsdetail Elemente

Die Dimensionierung der Fertigteilelemente erfolgte mittels der Methode der Finiten Elemente. Aufgrund der Materialeigenschaften des UHPC war es möglich die Betondeckung auf beiden Seiten auf 20 mm zu minimieren, wodurch der Querschnitt effektiver ausgenutzt wurde. Die Teststrecke wurde in Kooperation zwischen der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) und dem Landesbetrieb Straßenbau NRW (Regionalniederlassung Südwestfalen) festgelegt und befindet sich an der BAB 45, Olpe-Dortmund, Rich-
tung Nord, zwischen der Ausfahrt 16 Meinerzhagen und 15 Lüdenscheid Süd auf dem Parkplatz „Am Rothenstein“. Die Strecke hat eine Länge von 30 m (6 Fertigteilelemente) und eine Breite von 3,5 m. Die Elemente haben eine Höhe von 15 cm und wurden in einem ca. 7 cm dicken Mörtelbett verlegt. Die Längsneigung der Strecke beträgt 1 %, die Querneigung 2,5 %. Die Fertigteilelemente wurden höhengleich in die umgebende Fahrbahndecke eingebettet. Für die Kraftübertragung an den Elementstößen wurde eine spezielle Technik entwickelt und angewendet welche sich an die verdübelten Querfugen aus dem konventionellen Betonstraßenbau anlehnt. Vertikale Belastungen werden übertragen, in horizontaler Richtung ist eine Verformung möglich. Der Transport und das Verlegen der Fertigteile erfolgten in entsprechend hoher Genauigkeit, speziell in Bezug auf die Ausbildung des Übergangs zwischen den einzelnen Elementen, die Ebenheit und die Lagestabilität. Die lage- und höhengerechte Positionierung wurde mit einem Autokran, ohne weitere Spezialgeräte sichergestellt. Jedes Element besaß einseitig vormontierte Dübel. An der anderen Seite wurden Aussparungen angeordnet. Beim fugenlosen Verlegen überlappte diese Elementseite die Dübel des zuvor positionierten Elements fortlaufend. Die resultierenden Zwischenräume zwischen der Asphalttragschicht und den Aussparungen wurden mit hochfestem, quellfähigem Vergussmörtel unter Einhaltung der Längsneigung und dem Quergefälle verfüllt. Während des Einbaus und danach wurde eine umfassende Qualitätskontrolle der Mörteleigenschaften vorgenommen. Abhängig von dem Verguss und den Witterungsverhältnissen, ist es möglich die Straße bereits 24 Stunden nach dem Vergussvorgang zu befahren. In diesem Fall muss die Druckfestigkeit des Vergusses laut [15] mindestens 26 N/mm² aufweisen. Nach dem Erhärten des Mörtels wurden die Überstände entfernt und die Arbeitsräume zur restlichen Fahrbahn mit Asphalt verschlossen. Die Griffigkeit wurde an variierenden Stellen nach [16] mit dem SRT-Pendel gemessen. Mit Griffigkeitswerten von im Mittel 90 entsprachen alle Messwerte den Anforderungen aus [17]. Für die akustische Bewertung wurden kontrollierte Vorbeifahrtmessungen (controlled pass-by, CPB), Nahfeldmessungen (Close Proximity Method – CPX) sowie in-situ-Messungen wie die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit mittels Laserprofilometer

und der Strömungswiderstand durchgeführt. Suboptimal ausgebildete Bereiche lieferten Werte von D_{StrO} = -3 dB (A), planmäßig ausgeführte Bereiche zeigten eine Lärmreduzierung von D_{StrO} = -5 dB (A).

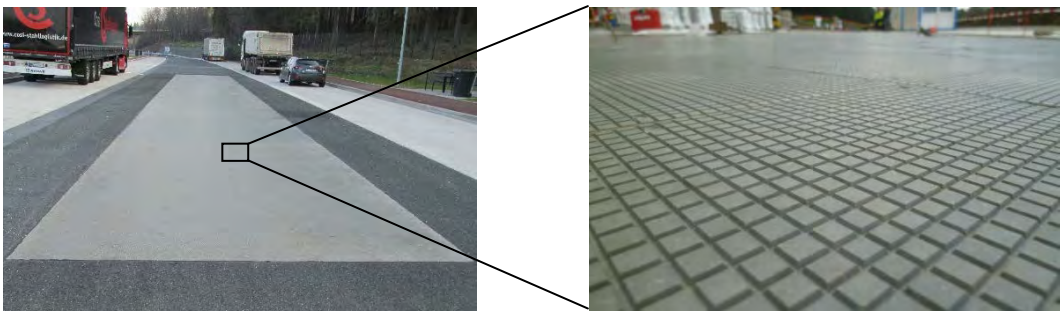


Abb.6: links: Teststrecke nach Verkehrsfreigabe; rechts: Detail Oberflächentextur

5. Zusammenfassung

Im Beitrag wurde ein kurzer Überblick über zwei Konstruktionsmethoden für die zielsichere Umsetzung dauerhafter und leiser Betonfahrbahnen unter Verwendung des Hightech-Werkstoffes UHPC präsentiert. Wie kein anderer Beton widersteht dieser den üblichen Angriffen auf Straßenbefestigungen, ermöglicht es filigrane Oberflächenstrukturen abzubilden und diese aller Voraussicht nach dauerhaft zu behalten. Im UHPC-Ortbeton-
projekt wurde gezeigt, dass der ursprünglich fließfähige Beton in steifer Konsistenz hergestellt und mit einem Gleitschalungsfertiger eingebaut werden kann. Bei der Applikation und in-situ Prägung der Verschleißschicht besteht weiterer Forschungsbedarf. Im Fertigteilprojekt wurde ein Beton für die Umsetzung von Elementen mit filigraner Oberflächenstruktur entwickelt der unter herkömmlichen Bedingungen hergestellt und verarbeitet werden kann. Beide Methoden haben das Einsatzgebiet des Werkstoffes UHPC erweitert und gezeigt, dass der Bauwirtschaft in einer langfristigen Perspektive kostengünstige, nachhaltige und praktikable Varianten z.B. für die Asphalt- oder Betonstraßensanierung zur Verfügung stehen. Eine Untersuchung zur Wirtschaftlichkeit zeigt, dass bei einer ermittelten Lebensdauer des UHPC-Fahrbahnbelags von mehr als 50 Jahren ein Kostenvorteil von etwa 50 % gegenüber aktuellen Regelbauweisen derselben Belastungsklasse besteht. Da gleichzeitig der Unterhalt und Erhaltungsaufwand verringert werden, sind durch diese Bauweise auch volkswirtschaftliche Vorteile zu erwarten [1]. Eine solche Analyse wird für die Fertigteilbauweise derzeit erstellt. Fein texturierte Fahrbahnoberflächen aus UHPC können Lärmemissionen im Vergleich zu herkömmlichen Betonstraßen zudem erheblich verringern [9], [18]. Die Universität Kassel dankt dem BMBF (13N 10492-10500 [9]), dem BMVI, sowie der BASt für die Förderung der Projekte (FE 88.0114/2011 [18]), Strassen NRW für die Unterstützung beim Bau des Demonstrators sowie allen Projektpartnern für die zielorientierte und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Literatur

[1] Schmidt, C.: *Konstruktion und Wirtschaftlichkeit von Whitetopping aus Hochleistungsbeton für Fahrbahnen*, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 20, kassel university press, Kassel, 2012

[2] BMVI: *Verkehrsverflechtungsprognose 2030 – Schlussbericht 96.0981/2011*, (www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Artikel/G/verkehrsprognose2030.html?nn=121406)

[3] Bundesminister für Verkehr, Abteilung „Straßenbau“: *Richtlinien für den Lärmschutz an Straßen – RLS-90*, Ausgabe 1990, Berichtigter Nachdruck Februar 1992, Bonn, 1992

[4] FGSV: *Technische Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton*: TL Beton-StB, Ausgabe 2007, FGSV Verlag GmbH, Köln, 2008

[5] Meng, B., Fontana, P., Müller, U.: *Nano-Gefügeanalytik als Optimierungsgrundlage für innovative Baustoffe – am Beispiel zementgebundener Baustoffe*, Nanotechnologie im Bauwesen - nanooptimierte Hightech-Baustoffe”, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbaum, Heft 8, kassel university press, Kassel, 2007.

[6] Geisenhanslüke, C.: *Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen*, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 13, kassel university press, Kassel, 2009

[7] Teichmann, T.: *Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein*, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 12, kassel university press, Kassel, 2007

[8] Momber, A. W.; Schulz, R.: *Handbuch der Oberflächenbearbeitung*, Birkhäuser Verlag, Basel, 2006

[9] Altreuther, B.; Beckenbauer, T.: *Verbundvorhaben „Multifunktionale Fahrbahn aus nanooptimiertem Ultra-Hochleistungsbeton“* Förder-Kennzeichen 13N10496 – Schlussbericht, Planegg (Müller-BBM GmbH), 2013

[10] SPERoN calculation model: www.speron.net

[11] Scheffler, B.; Schmidt, M.: *Optimierungskonzept für Ultra-hochfeste Betone (UHPC) in steif-plastischer bis erdfeuchter Konsistenz*, 18. ibausil, Tagungsbericht Band 2, ISBN: 978-3-00-034075-8, S. 2-0194 bis 2-0202, , Weimar, 2012

[12] Schmidt, M.; Scheffler, B.: *Multifunctional noise reducing pavements made of UHPC – Materials, Design and Construction technology,* Proceedings of the 12th International Symposium on Concrete Roads (ISCR) 2014, Sept. 23-26 2014, Prague, Czech Republic

[13] Piotrowski, S., et al.: *Multifunctional noise reducing UHPC pavement made of precast elements*, Proceedings of the 11th International Conference on Concrete Block Pavement (ICCBP) 2015, Sept. 9-11 2015, Dresden, Germany

[14] Tang. L.; Nilsson, L.0.: *Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field*, in: ACI Materials Journal, pp. 49-53, 1992

[15] FGSV: *Zusätzliche technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton*: ZTV Beton-StB, Ausgabe 2007, FGSV Verlag GmbH, Köln, 2007

[16] FGSV: *Technische Prüfvorschriften für Griffigkeitsmessungen im Straßenbau*, TP Griff-StB (SRT), Ausgabe 2004, FGSV Verlag GmbH, Köln, 2004

[17] FGSV: *Merkblatt zur Bewertung der Straßengriffigkeit bei Nässe,* M BGriff, Ausgabe 2012, FGSV Verlag GmbH, Köln, 2012

[18] Altreuther, B.: *Entwicklung geräuschmindernder Fahrbahnbeläge aus Beton durch Verwendung von Fertigteilen aus UHPC*, FE 88.0114/2011, Schlussbericht, Planegg (Müller-BBM GmbH), 2014

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Benjamin Scheffler **benjamin.scheffler@uni-kassel.de**
Universität Kassel
Mönchebergstraße 7
34125 Kassel

Piotrowski, S.; Wetzel, A.; Umbach, C.; Middendorf, B.

Vorsatzbetonschichten für Terrassenplatten aus ultrahochfestem Beton mit einem Wasser/Bindemittel-Wert von 0,40

1. Einleitung/ Indroduction

Ultrahochfester Beton (UHPC) zeichnet sich im Wesentlichen durch seine sehr hohe Druckfestigkeit und ein extrem dichtes Mikrogefüge, mit daraus resultierender sehr niedriger Kapillarporosität, aus. Um diese beschriebenen Eigenschaften zu erreichen sind bestimmte Grundregeln für die Mischungskonzipierung und Herstellung zu beachten. Der niedrige Wasser/Bindemittel-Wert (w/b-Wert) von ca. 0,20 fungiert dabei als eine notwendige Basis von UHPC Rezepturen. Im Rahmen eines von ZIM-gefördertem Projekts wurde die Herstellung von Terrassenplatten im sog. Hermetikverfahren mit einem Vorsatz aus UHPC erarbeitet und ermöglicht. Das zweischichtige System besteht hierbei aus einer sehr niedrig viskosen Vorsatzschicht aus UHPC mit einem w/b-Wert von ca. 0,40 und einem trockenen Normalbetonkern mit einem w/z-Wert von ca. 0,30. Das Überschusswasser im UHPC-Vorsatzbeton wird durch das Hermetikverfahren beim Pressvorgang in den sehr trockenen Normalbetonkern gepresst, wodurch ein w/b-Wert von ca. 0,24 resultiert. Durch diesen Herstellungsprozess weisen die beiden Mischungen nach wenigen Minuten Grünstandfestigkeiten auf, die eine unmittelbare schalungsfreie Lagerung der Terrassenplatten ermöglichen. Aus der packungsdichteoptimierten Vorsatzschicht entsteht eine Oberfläche, welche eine reduzierte Neigung zur Carbonatisierung sowie Leichtreinigungseigenschaften aufweist. Durch gezielte Nachbehandlungsarten mit definierten relativen Luftfeuchtigkeiten sowie bestimmten CO_2-Gehalten konnten diese positiven Oberflächeneigenschaften noch weiter verbessert werden. Mittels mikrostruktureller Untersuchungsmethoden (MIP) wurden die makroskopisch gemessenen Eigenschaften weitergehend untersucht. Ferner konnten die dem Herstellungsverfahren zugrundeliegenden Annahmen anhand von makroskopischen Untersuchungen im Querschnitt validiert werden.

2. Grundlagen
2.1. UHPC Allgemein

Ultrahochfester Beton zeichnet sich im Wesentlichen durch die Hauptprinzipien eines niedrigen Wasser-Bindemittel-Werts (w/b-Wert) und hohe Packungsdichte aus. Das Ergebnis dieser Prinzipien spiegelt sich in einer hohen Druckfestigkeit von über 150 N/mm² und einer sehr dichten Mikrostruktur wider. Im Vergleich zum Normalbeton mit einem w/b-Wert von 0,4 bis 0,7, liegt der UHPC mit einem w/b-Wert von ca. 0,2 erheblich niedriger. Das Resultat des niedrigen Wassergehaltes führt zu einer annähernd kapillarporenfreien Mikrostruktur der Zementmatrix. Verglichen mit anderen zementären Systemen ist der UHPC somit nahezu undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase. Die hohe Festigkeit des UHPCs wird jedoch nicht allein durch den niedrigen w/b-Wert erreicht, sondern ist erst durch die Zugabe von sehr feinen Materialien mit Partikelgrößen von unter 0,125 mm möglich. Diese feinen Partikel füllen die Zwischenräume und Zwickel zwischen den gröberen Partikeln aus. Auf diese Weise erhöht sich die Packungsdichte des Betons und somit die Tragfähigkeit des Systems.

Die Universität Kassel nutzt eigens weiterentwickelte Algorithmen, um ein optimales Verhältnis von feinen zu groben Gesteinskörnungen zu berechnen und somit die Packungsdichte zu erhöhen. Durch den sehr niedrigen w/b-Wert und den erhöhten Anteil an sehr feinen Materialien ist eine Verarbeitbarkeit des Betons ohne den Einsatz von Hochleistungsfließmitteln nicht möglich. Um die Verarbeitbarkeit des UHPCs zu gewährleisten, werden Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatether (PCE) verwendet. Die Fließmittel unterstützen die Desagglomeration der feinen Partikel und erhöhen die Fließfähigkeit der UHPC-Mischung durch einen gleichzeitigen elektrostatischen und sterischen Effekt der Abstoßung. Eine gezielte Anpassung und somit die Wahl der Fließmittel für bestimmte Zemente und Bindemittel ist notwendig, um eine optimale Wirkung zu erzielen [1].

2.2. Hermetikverfahren

Das Hermetikverfahren dient der Herstellung von zweischichtigen Terrassenplatten und es besteht im Wesentlichen aus 7 Schritten. Im ersten Schritt wird die Form vorbereitet. Im nächsten Schritt wird der Vorsatzbeton eingefüllt. Dabei ist zu beachten, dass der Vorsatzbeton eine fließfähige Konsistenz hat, um die Ecken der Schalung zu erreichen und sich bereits ansatzweise zu nivellieren. Beim dritten Schritt wird das Material mittels Vibration endgültig verteilt und verdichtet. Mit dem erdfeuchten und damit sehr trockenen Kernbeton wird im nächsten Schritt die Schalung aufgefüllt. Der Kernbeton mit einem sehr niedrigen w/z-Wert ist sehr trocken und hat somit einen erhöhten Wasserbedarf. Der fünfte Schritt dient einem leichten Vorpressen des Kernbetons. In dem sechsten Schritt wird die Last für das Hauptpressen in die Schalung und die auf beide Betonschichten aufgebracht. Während dieses Vorgangs wird durch die Druckkraft das Überschusswasser, das sich in dem Vorsatzbeton befindet, in den trockenen Kernbeton hineingepresst. Am Ende des Verfahrens werden die jetzt grünstandfesten Terrassenplatten entschalt. Die Schalwände werden während des Vorgangs von der Gummimatrize entfernt und die Terrassenplatten inkl. der Matrize aus der Hermetikpresse herausgefahren. Durch den Pressvorgang wird erreicht, dass die sehr fließfähige Vorsatzbetonmischung und die erdfeuchte Kernbetonmischung, als eine zusammengepresste Terrassenplatte eine sofortige Grünstandfestigkeit besitzt, die eine unmittelbare Lagerung der ausgeschalten Platte ermöglicht. Das Herstellverfahren bringt jedoch ein erhöhtes Risiko der Ausblühneigung mit sich.

3. Herstellung der Terrassenplatten mit reduzierter Ausblühneigung

3.1. Vorverversuche zum Hermetikverfahren

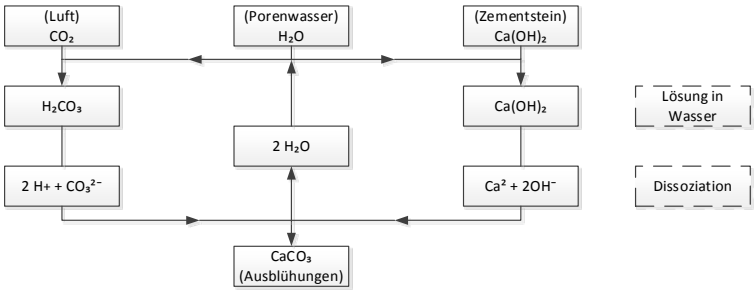
Um das Hermetikverfahren im Labor zu simulieren, wurde an der Universität Kassel ein modellhafter Aufbau angefertigt. Dabei handelt es sich um eine Edelstahlschalung mit der Presslinge mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Höhe von 4 cm hergestellt werden können. Dabei wird in die Schalung ein Kolben positioniert, der in die Prüfmaschine gedrückt wird. Die Schalhaut aus Gummi, die in der Produktion der Terrassenplatten verwendet wird, wurde ebenfalls in die Modellschalung eingebracht. Die Kraft, die die Prüfpresse aufbringt, wurde für die Herstellung der Presslinge umgerechnet, damit die gleiche Spannung aufgebracht werden kann, die bei dem Hermetikverfahren verwendet wird. Anhand der augenscheinlichen Betrachtung der Presslinge wurden die optimale Schichtdicke, der Fließmittel und w/b-Wert ermittelt. Die Variation des w/b-Wertes lag zwischen 0,31 und 0,41 und die des

Fließmittelwirkstoffgehaltes bezogen auf das Bindemittel zwischen 0,4 und 1,1. Die optimale Schichtdicke für das Einfüllen der Vorsatzschicht lag bei 0,7 cm. Die Ergebnisse der Presslinge zeigten, dass ein Fließmittelgehalt von 0,7 bezogen auf das Bindemittel optimal war. Als eine Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Labor in die Produktion mit der Hermetikpresse im Werk, wurden Versuche in dem Labor der Firma FCN durchgeführt. Die Forschungsabteilung des industriellen Kooperationspartners FCN verfügt über eine Versuchseinrichtung zur Simulation des Hermetikverfahrens, die eine Herstellung der Platten mit den Abmessungen von 20 x 20 cm² ermöglicht. Die Versuche haben ergeben, dass die Übertragbarkeit der Laborergebnisse von den kleinen Formaten (Presslinge Durchmesser 5 cm) auf die größeren Platten (20 x 20 cm²) nicht uneingeschränkt möglich ist. Besonders die Randbereiche waren hierfehleranfällig. Es wurde beobachtet, dass insbesondere bei höheren Fließmittelgehalten die Randbereiche keine erforderliche Grünstandfestigkeit aufweisten und immer noch „feucht“ erschienen. Diese Bereiche glänzten sehr stark, wodurch auf eine Anreicherung des Fließmittels geschlossen werden kann. Um diesen Effekt zu vermeiden wurde der Fließmittelwirkstoffgehalt bezogen auf das Bindemittel auf 0,4 % begrenzt. Mit diesen Parametern war es möglich bereits in den Vorversuchen die Platten zielsicher herzustellen.

3.2. UHPC mit reduzierter Ausblühneigung

Einer der übergeordneten Zielsetzungen in der Entwicklung, war es neben der verfahrenstechnischen Anpassung an das Hermetikverfahren, einen UHPC zu schaffen, der eine reduzierte Ausblühneigung besitzt. Hierfür wurden im Wesentlichen zwei Strategien verfolgt:

- Reduzierung des Calciumhydroxidgehaltes durch einen gezielten Einsatz von puzzolanischen Zusatzstoffen
- Carbonatisierung der Vorsatzbeton-Oberfläche.



- **Abb. 1:** Schematische Darstellung von Kalkausblühungen [2]

Im Rahmen der Mischungsentwicklung wurden sowohl die von dem Kooperationspartner FCN verwendeten als auch die für UHPC von der Universität Kassel verwendeten Rohtoffe in die Packungsdichteberechnung einbezogen. Die sich am besten für eine hohe Packungsdichte und für einen UHPC geeigneten Stoffe wurden ausgewählt und in einem durch statistische Versuchsplanung reduzierten Versuchsplan, in den geeigneten volumetrischen Eingrenzungen der Stoffe variiert. Dabei wurde gezielt der Silikastaub-Gehalt erhöht, um den Calciumhydroxid-Gehalt zu reduzieren, der für die Calciumcarbonat-Ausblühungen verantwortlich ist. Das Calciumhydroxid wird bei der Hydratation von Zement freigesetzt und befindet sich im Porenwasser. Bei der Erhärtung des Betons kristallisiert das $Ca(OH)_2$ aus und kann somit auf der Oberfläche des Betons und/oder innerhalb seiner Poren vertreten sein. Dabei wird $Ca(OH)_2$ in Wasser dissoziiert und reagiert mit der Kohlensäure (H_2CO3),

die aus dem CO_2 aus der Luft in dem Porenwasser entstanden ist, zu $CaCO_3$. Es sind hierbei Primärausblühungen, die aus dem Porenwasser, das auf die Oberfläche während des Aushärterungsvorgangs gelangt und Sekundärausblühungen, die durch Fremdwasser, das in den oberflächennahen Bereich des Betons eingedrungen ist, zu unterscheiden. Abbildung 1 veranschaulicht schematisch die Entstehung von Kalkausblühungen.

Die erste bereits oben beschriebene Strategie zielt auf die Reduzierung des $Ca(OH)_2$ Gehaltes ab. Bekannt ist, dass das gelöste $Ca(OH)_2$ durch die puzzolanische Reaktion mit dem amorphen SiO_2 reagiert und zu CSH-Phasen umgesetzt wird. Somit ist bei einer ausreichenden Menge eines puzzolanischen Stoffes zu erwarten, dass die Ausblühneigung vermindert wird. Aufgrund der Produktion der Terrassenplatten mit dem Hermetikverfahren sind besonders Rohstoffe, die die puzzolanische Reaktion in den frühen Phasen der Erhärtung auslösen, zu bevorzugen. Besonders durch die Lagerung des entschalten Betons in seinem grünen Zustand, ist eine besonders schnelle Reduzierung der Ausblühneigung von Bedeutung. Puzzolanische Stoffe wie z.B. Flugasche sind in den ersten Phasen der Erhärtung des Betons nahezu wirkungslos. Unkompaktierter Silikastaub oder eine Silikastaub-Slurry, sind durch deren sehr hohe spezifische Oberfläche und tendenziell mit einer niedrigeren Anzahl an Agglomeraten, viel reaktiver und tragen zum Abbau des $Ca(OH)_2$ bereits in den ersten 24 Stunden bei [3].

Tab.1:
Zusammensetzung der UHPC Mischung mit reduzierter Ausblühneigung

Zement	652 kg/m³	Quarzsand	949 kg/m³
Silikastaub	206 kg/m³	Fließmittel	29 kg/m³
Quarzmehl I	144 kg/m³	Wasser	180 kg/m³
Quarzmehl II	165 kg/m³		

Die in Tabelle dargestellte Mischung zeichnet sich, wie bereits beschrieben durch einen erhöhten Silikastaubgehalt aus. Dementsprechend wurde der Zementgehalt gegenüber den Referenzmischungen von UHPC reduziert, da der Silikastaub auch als Bindemittel in der Mischung fungiert. Der w/b-Wert und der Fließmittelwirkstoffgehalt bezogen auf das Bindemittel, wurden für eine gute Verarbeitbarkeit der Mischung angepasst. Der w/b-Wert wurde in den für den UHPC untypischen Bereichen von bis zu 0,4 verwendet. Bedingt durch die Herstellung mit dem Hermetikverfahren ist jedoch bekannt, dass das Überschusswasser aus dem UHPC-Vorsatz in den trockenen Kern hineingepresst wird. Abbildung 2 veranschaulicht die ermittelten Festbetonfestigkeiten der UHPC-Vorsatzschicht mit einem maximalen (vor dem Auspressen) und einem minimalen Wassergehalt (nach dem Auspressen) und mit einer Wärmenachbehandlung von 2 Tagen bei 90°C. Die Kapillarporosität eines Betons ist einer der wichtigsten Indikatoren für seine Dauerhaftigkeit. Eine hohe Kapillarporosität ist verantwortlich für den Eintrag von Schadstoffen in den Beton, die durch ihr netzwertige Form tief in den Beton hineindiffundieren können. Ebenfalls für den Transport des $Ca(OH)_2$ aus dem Beton auf seine Oberfläche sind die Kapillarporen mitverantwortlich. Um den Gehalt an Kapillarporen weiterhin in den oberflächennahen Schichten zu reduzieren, wurde eine Nachbehandlung des Betons im grünen Zustand mit CO_2 gewählt. CO_2 ist in dieser Nachbehandlungsmethode gezielt zur Carbonatisierungsbeschleunigung eingesetzt. Der Unterschied liegt darin, dass der

Effekt in die Kapillarporen des Betons hineinverschoben wird. Durch das Aussetzen des frischen Betons in eine Atmosphäre mit einem erhöhten CO_2 Gehalt, reagiert das Porenwasser mit dem dissoziierten $Ca(OH)_2$ und der im Porenwasser entstandenen H_2CO_3 zu $CaCO_3$. Wenn dieser Prozess innerhalb der Kapillarporen verläuft werden die Kapillaren geschlossen. Das kaum wasserlösliche $CaCO_3$ verhindert somit, dass das Wasser von der Oberfläche des Betons in die Betonmatrix eindringt, das $Ca(OH)_2$ löst, auf die Oberfläche des Betons transportiert und nach dem Kontakt mit dem Luft-CO_2 als $CaCO_3$.

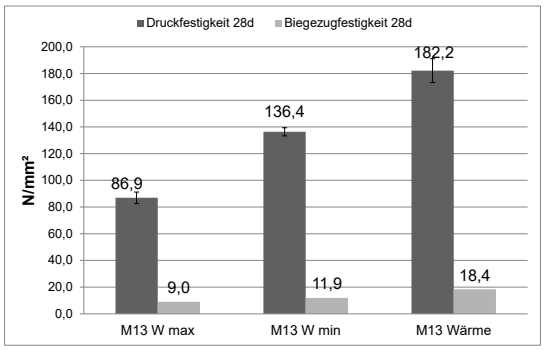


Abb. 2: Festbetonuntersuchungen Vorsatzbeton

Die Nachbehandlung mit CO_2 wurde kontrolliert in einem für das Projekt gebauten CO_2-Reaktor durchgeführt. Der CO_2-Reaktor ermöglichte es die CO_2-Konzentration und Luftfeuchtigkeit gezielt einzustellen und somit eine nachvollziehbare Korrelation zwischen der reduzierten Ausblühneigung und der CO_2-Konzetration zu ermöglichen. Der Reaktor wurde über eine speziell mit dem Programm LabView entwickelte Software gesteuert. Drei Massendurchflussregler, zwei CO_2-Sensoren und ein Feuchtesensor ermöglichten es eine kontrollierte mit CO_2 angereicherte Atmosphäre einzustellen. Als Vorbeurteilung für die Ausblühneigung wurde der Tropftest angewendet. Hierbei wurden Betonprüfkörper mit den Abmessungen 15x15 cm² hergestellt. Als Schalhaut wurde exakt das gleiche Material verwendet, wie bei der industriellen Herstellung der Terrassenplatten. Dabei wurden die Platten in 9 verschiedene Felder eingeteilt, auf die jeweils nach 1 bis 28 Tagen ein Tropfen deionisierten Wassers (0,5 g) gesetzt wurde. Auf diese Weise war eine Beurteilung der Ausblühneigung in Abhängigkeit von der Zeit möglich. Es wurden unterschiedliche CO_2-Gehalte und derer Wirkungsweise auf unterschiedliche Mischungen getestet (Abbildung 2).

Abb. 3: Ergebnis des Tropftests (UHPC links mit hoher/ rechts mit reduzierter Ausblühneigung)

3.3. Herstellung der Terrassenplatten im Werk

Nach den erfolgreich bestandenen Vorversuchen wurden Werkversuche durchgeführt. Für die Versuche wurde die Mischung mit Silika-Slurry hergestellt. Innerhalb der Werkversuche wurden verschiedene Mischer genutzt und die Mischung mit und ohne gröbere Gesteinskörnung -variiert. Die Ergebnisse der Versuche machten deutlich, dass die Mischung ohne den Basaltzuschlag die besten Ergebnisse vorwies. Des Weiteren konnte die Mischung nur mit einem Zwangsmischer mit einem Wirbler hergestellt werden. In den Versuchen mit einem Mischer der eine niedrigere Mischenergie und keinen Wirbler besaß konnten keine homogenen Mischungen hergestellt werden. Durch die Zugabe der Slurry haben sich augenscheinliche Agglomerate von einem ca. 1 cm Durchmesser gebildet. Der Einsatz von Silika-Slurry erfordert eine Anpassung des Mischregimes und insbesondere der Reihenfolge der Zugabe des Wassers und Fließmittels. Durch den Einsatz eines Zwangsmichers mit Wirbler wurden die augenscheinlichen Agglomerate vermieden und die Mischung konnte zielsicher mit einem Setzfließmaß in Anlehnung an DIN 1015-3:2004 von ca. 28 cm hergestellt werden. Die im Werk hegestellten Platten wurden augenscheinlich bewertet. An den Platten mit der feinen Gesteinskörnung befanden sich keine feuchten Stellen auf den Oberflächen und das durch die Schalung hervorgebrachte Relief wurde sehr gut abgebildet. Die Platten wurden sowohl in der Lagerhalle frei gelagert als auch in Folie eingepackt nachbehandelt.

3.4. Festbetoneigenschaften des UHPC im Hermetikverfahren

Nachdem die Mischung in dem Werk für das Hermetikverfahren optimiert und Terrassenplatten hergestellt werden konnten, wurde überprüft, ob die Platten den Anforderungen für Standardterrassenplatten erfüllen. Damit eine Terrassenplatte eine gute Dauerhaftigkeit besitzt, ist der Verbund zwischen der Vorsatzschicht und der Kernschicht auschlaggebend. Der Verbund zwischen den beiden Schichten ist bei nicht abgestimmten Materialien oder Fehlern in der Produktion die Schwachstelle des Systems Terrassenplatte. Um den Verbund zwischen zwei unterschiedlichen Betonschichten zu ermitteln, wurde der Haftzugversuch in Anlehnung an DIN 1048-2 durchgeführt mit einer Lastanstiegsgeschwindigkeit von 100 [N/s] durchgeführt. In dem Verfahren wird ein aufgeklebter Prüfstempel mit einem Durchmesser von 50 mm von einer durch eine Ringnut begrenzten Prüffläche bis zum Bruch abgezogen. Bei den in diesem Projekt hergestellten Terrassenplatten mit einer UHPC-Vorsatzschicht fanden alle Versagensarten zu 100% in dem Betonsubstrat also im Kernbeton der Terrassenplatte statt. Die Haftfestigkeit betrug ca. 1,8 [MPa]. Der Verbund zwischen den beiden Schichten hat somit eine höhere Adhäsionskraft als die Kohäsionskraft des Kernbetons. Terrassenplatten sind einer ständigen Witterung ausgesetzt. Eine der wichtigsten Prüfungen, um die Dauerhaftigkeit von Betonwerksteinen und Terrassenplatten zu bewerten ist der Frost-Tausalz-Test (CDF-Verfahren in Anlehnung an DIN CEN/TS 12390-9:2006-8). Bei einer Erhebung der Ergebnisse einer Prüfanstalt zum CDF-Test, wurde erkannt, dass ca. 20% aller Betonwerksteine den vorgegebenen Grenzwert von 1500 g/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln nicht bestehen [4]. Die Ergebnisse zeigen, dass das Ablösen des Vorsatzes eine der häufigsten Ursachen ist (ca. 43% aller Schadensfälle). Die Ergebnisse der Abwitterungsmenge der in dem Hermetikverfahren hergestellten Terrassenplatten liegen bei <40 g/m² weit unter dem Grenzwert und sind somit ohne Beschichtungssysteme etc. hochgradig resistent gegenüber einer Frosttausalzbeanspruchung. Die Ergebnisse sind ebenfalls als ein Indikator für die niedrige Kapillarporosität der Mischung zu betrachten, da die geringe

kapillare Aufnahme der Taumittellösung eine niedrigere Abwitterung zur Folge hat. Um die Dauerhaftigkeit der Oberflächeneigenschaften der Terrassen weiterhin zu untersuchen wurde der Abriebtest nach Böhme durchgeführt. Die DIN V 18500:2006 klassifiziert die Ergebnisse des Abriebs der nicht höher als 18cm³/50cm² als die höchste Klasse. Die Terrassenplatten, die im Hermetikverfahren hergestellt wurden und einen UHPC-Vorsatz haben, erreichten ein Ergebnis von unter 10 cm³/50cm². Das zeigt, dass die Platten ebenfalls einen sehr hohen Widerstand gegenüber der Abrasion besitzen. Zur Charakterisierung von Oberflächen können neben makroskopischen Untersuchungen durch augenscheinliche Betrachtung auch Oberflächenparameter berechnet werden. Hierfür wurde in diesem Projekt die Streifenlichtphotometrie verwendet. Bei dieser Methode werden Streifenmuster auf eine Prüffläche projiziert und über deren Verformung im Vergleich mit dem Referenzmuster ein Höhenprofil errechnet. Aus dem erstellten ungefilterten Primärprofil (P-Profil) wird das Rauheitsprofil (R-Profil) berechnet (DIN EN ISO 11562). Zur weiteren Beschreibung der Oberfläche werden aus dem R-Profil die Rauheitskenngrößen Rz (größte Höhendifferenz im Profil), Ra (arithmetischer Mittelwert der Höhe) und Rq (quadratischer Mittelwert der Höhe) nach DIN EN ISO 4287 errechnet. Da im Folgenden eine Flächenbetrachtung erfolgte wurde der Linienparameter R durch S ersetzt. Zudem ist die Berechnung von Flächenparametern noch nicht standardisiert und erfolgte daher in Annäherung an das Verfahren zur Linienrauheit [5]. Im Vergleich von einer grobkörnigen und einer feinkörnigen UHPC-Vorsatzbetonmischung konnte festgestellt werden, dass ihre Rauheitsparameter sich nicht wesentlich unterschieden. Die grobkörnige Mischung wies durch Basaltkörner in Oberflächennähe, die aufgrund des Hermetikverfahrens hervortraten, mit einem Sq von 119,0 µm (vgl. 86,8 µm mit Sand) eine etwas rauere Oberflächenstruktur auf. Da beide Proben mit einer perforierten Matrize hergestellt wurden, erfolgte die Betrachtung der Oberflächenrauheit an gleichen Plattenstellen. Werden zwei Platten nach der Verschleißprüfung (DIN V 18500:2006 (Böhme)) betrachtet, waren in der Oberflächenstruktur kaum Unterschiede zu erkennen. Durch die Verwendung von UHPC als Vorsatzbeton für Terrassenplatten im Hermetikverfahren konnten demnach keine Unterschiede in der Rauheit verglichen mit am Markt verfügbaren Produkten festgestellt werden. Auch der Einsatz einer feinkörnigen Mischung zeigte keine nennenswerten Abweichungen.

3.5. Mikrostrukturelle Untersuchungen

Für die Messung der Porosimetrie der Zementmatrix wurde die Quecksilberdruckporosimetrie angewendet [5]. Die Einteilung der Poren wurde nach Setzer [6] durchgeführt. Abbildung 3 verdeutlicht die verringerte Anzahl der Kapillarporen in den UHPC-Vorsatzschichten gegenüber einer handelsüblichen Normalbeton-Vorsatzschicht. Alle der geprüften Terrassenplatten wurden mit dem Hermetikverfahren hergestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Nachbehandlung eine starke Verringerung der Gesamtporosität (von 10,7 Vol.-% auf 7,2 Vol.-%) insbesondere durch die Verringerung der Kapillarporosität (von 4,4 Vol.-% auf 1,2 Vol.-%) bewirkt.

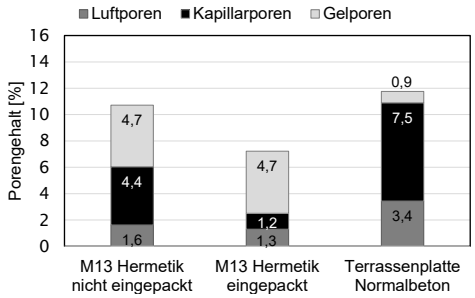


Abb. 4: Quecksilberdruckporosimetrieergebnisse der Vorsatzschichten

4. Zusammenfassung

Die Vorteile des Hermetikverfahrens bei der Herstellung von UHPC liegen neben der sofortigen Entschalbarkeit und Lagerfähigkeit darin, dass bei der Herstellung von UHPC eine erhöhte Wassermenge und eine reduzierte Fließmittelmenge eingesetzt werden kann. Es bietet die Chance UHPC mit w/b-Werten zu mischen, die eher im Normalbetonbereich liegen, ohne die damit verbunden Nachteile in dem Festbeton hervorzubringen. Des Weiteren sind die bekannten Phänomene, wie z.B. die erhöhte Klebrigkeit und das verstärkte thixotropisches Verhalten, die durch höhere Fließmittelgehalte verstärkt werden können, reduziert. Es ist somit möglich eine packungsdichteoptimierte UHPC-Mischung mit diesem Verfahren auszupressen und w/b-Werte in dem Festbeton zu erreichen, die sich im Bereich des UHPC bewegen. Besondere Vorsicht ist jedoch bei der Lagerung geboten, da der Beton trotz seiner unmittelbaren Grünstandfestigkeit, sich in den ersten Phasen der Hydratisierung befindet und somit sehr stark auf äußere Einwirkungen reagiert. Eine richtige Wahl der Nachbehandlungsart in z.B. einem feuchten Klima sollte getroffen werden. Ebenfalls wurde gezeigt, dass die erhöhte Zugabe von sehr feinem Puzzolan und eine Nachbehandlung mit CO_2 eine zusätzliche Ausblühreduzierung durch eine dichtere/porenreduzierte Oberfläche erreicht. Alle Ergebnisse der Festbetonuntersuchungen, sowohl in makroskopischer als auch mikroskopischer Ebene, sind mit Eigenschaften von UHPC, die auf konventioneller Weise hergestellt wurden, vergleichbar

Literatur/ References

[1] Fehling E, Schmidt M, et al. *Entwicklung, Dauerhaftigkeit und Berechnung Ultra-Hochfester Betone (UHPC)*, kassel university press, Kassel, 2005

[2] Bauberatung Zement: *Ausblühungen Entstehung, Vermeidung , Beseitigung* Zement-Merkblatt Betontechnik B27 12.2003

[3] Sanchez de Rojas, M.I., Rivera, J., Frias, M. *Influence of the microsilica state on puzzolanic reaction rate* Cement and Concrete Research 29, 1999

[4] Schmidt, M., Braun, T.: Frost-Tausalz-Widerstand von Betonpflaster – *Zusammenhang zwischen Prüfung und Verhalten in der Praxis* BFT 02/2011

[5] GFMesstechnik GmbH: *Handbuch, Optisches 3D-Messgerät, Software ODSCAD 6.0. Berlin, 2008*

[6] Betonkalender 2013: *Lebensdauer und Instandsetzung Brandschutz. Berlin:* Wilhelm Ernst & Sohn Verlag, 2013

[7] Setzer, M.J.: *Frost- Tausalz-Widerstand von Betonpflastersteinen, Korrelation und Vergleich zwischen dem CDF Test und dem Slab Test,* Forschungsbericht aus dem Fachbereich Bauwesen, Heft 56 1994

Butters, V.; Kowald, T.; Mahjoori, M.; Trettin, R.

Wechselwirkungen von oberflächenmodifizierten Carbon Nanotubes mit zementären Bindemittelsystemen

1. Einleitung

Das spröde Bruchverhalten von Beton wird insbesondere beim Ultrahochleistungsbeton (UHPC) durch die Einbringung verschiedener Fasermaterialien mit unterschiedlichen Faserlängen verbessert. Ein Fokus liegt dabei auf dem Einsatz von CNTs. Neben der Verbesserung des Bruchverhaltens wurde bisher die Wirkung auf das Mikrogefüge, die Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit sowie der Einsatz als Sensormaterial untersucht. [1–3] Dabei sind die gute Einbindung der CNTs und damit eine sehr gute Wechselwirkung mit den Hydratationsprodukten essenziell. Zur Optimierung der Anbindung werden CNTs mit unterschiedlicher Oberflächenfunktionalisierung eingesetzt. Der Einsatz von oxidierten CNTs, welche deutlich mehr Carboxyl- und Hydroxylgruppen aufweisen, hat sich als wirkungsvoll erwiesen die mechanischen Kennwerte von zementären Bindemitteln zu verbessern [4; 5].

Im Rahmen der Arbeiten wurden die Wechselwirkungen von nicht funktionalisierten und oxidierten CNTs mit den zementären Hydratationsprodukten im Frühstadium der Hydratation untersucht. Als Modellsystem wurde dabei Tricalciumsilikat (C_3S) als Hauptbestandteil von Portlandzement eingesetzt.

Im nächsten Schritt wurden oxidierte CNTs mit SiO_2 (SiO_2CNT) beschichtet, um eine direkte Anbindung über CSH-Phasen zu erreichen. In der Literatur wurde unteranderem eine Verbesserung des Fließverhaltens von zementären Bindemittelsystemen durch diese Modifikation beschrieben. [6] Es wurden die Wechselwirkungen dieser SiO_2CNTs mit den C_3S-Hydratrationsprodukten untersucht. Zur Überprüfung der Wirkung erfolgte der Einsatz im UHPC, wobei der Einfluss auf die Biegezugfestigkeit untersucht wurde.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Für die Versuche wurden unmodifizierte und oxidierte CNTs mit einer Länge von 1-10 µm und einem Außendurchmesser von 13-16 nm eingesetzt. Die Experimente zur Untersuchung der Wechselwirkungen von CNTs wurden mit triklinem C_3S, welches eine mittlere Partikelgröße von 8,2 µm aufwies, durchgeführt. Ausgangsmaterialien zur Synthese des C_3S waren hierbei Calciumcarbonat und gefällte Kieselsäure (Merck).

Für die Festigkeitsuntersuchungen wurde ein UHPC bestehend aus einem CEM II 52,5 R BS, Quarzmehl und Fließmittel bei einem W/Z von 0,22 eingesetzt.

2.2. Durchführung

Die SiO_2CNTs wurden durch Beschichtung von oxidierten CNTs mit SiO_2 über einen Sol-Gel Prozess hergestellt. Der Beschichtungsvorgang wurde an die von Li et al.

beschriebene Methode angelehnt und auf eine Beschichtungsstärke zwischen 10 und 20 nm optimiert [7].

Die Wechselwirkungen von unmodifizierten und oxidierten CNTs mit den Hydratationsprodukten von C_3S wurden mittels Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) vom Typ FEI Quanta FEG 250 durchgeführt. Hierfür wurden 1,0 Gew.-% unmodifizierte und oxidierte CNTs im Mörser mit dem C_3S vermischt, auf einen Probenträger aufgebracht und ins ESEM überführt. Auf Dispergiermittel wurde verzichtet, da diese die CNTs bedecken und somit das Ergebnis verfälschen könnten. Die erreichte Verteilung der CNTs ist ausreichend und der geringere Vereinzelungsgrad verbessert die Erkennbarkeit von CNTs sowie den hierauf abgeschiedenen Hydratationsprodukten. Nach der Charakterisierung der Ausgangsstoffe im trockenen Zustand wurde im ESEM Wasser auf der Probe kondensiert. Nach 5 min wurde die Hydratation durch Entfernung des Wassers unterbrochen und die Probe erneut untersucht. Anschließend erfolgte eine weitere Hydratation für 40 min. Bei der Durchführung des Versuchs wurde darauf geachtet, dass die untersuchten Bereiche während der Hydratationsdauer vollständig mit Wasser bedeckt waren.

Ergänzend hierzu wurden C_3S Proben mit 10 Gew.-% oxidierter CNTs im Mörser bei einem W/C_3S-Wert von 0,5 unter Argonatmosphäre gemischt, 24 h hydratisiert und mittels ESEM hinsichtlich auf den CNTs gebildeten Hydratationsprodukten untersucht.

Im nächsten Schritt wurde die Wechselwirkung der SiO_2CNTs mit den Hydratationsprodukten von C_3S mittels ESEM und die Beeinflussung des Calciumhydroxids über Thermogravimetrie (TG) und Differential Scanning Calorimetrie (DSC) mit einer Netzsch STA 449 Jupiter untersucht. Dabei wurden dem C_3S 6,67 Gew.-% SiO_2CNTs zugesetzt, die Probe bei einem W/C_3S-Verhältnis von 0,5 im Mörser homogenisiert und anschließend 8 h unter CO_2-Ausschluss hydratisiert. Weiterhin wurde eine Referenz ohne SiO_2CNTs hergestellt.

Zur Untersuchung der Wirkung auf ultrahochfeste Bindemittel wurden 0,2 Gew.-%, 0,6 Gew.-% und 0,9 Gew.-% SiO_2CNTs in ein druckverdichtetes UHPC-Bindemittelsystem eingearbeitet und der Einfluss auf die Biegezugfestigkeit nach einer Hydratationsdauer von 28 Tagen untersucht.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Charakterisierung der Mischung aus C_3S und CNTs mittels ESEM zeigte, dass die Kohlenstoffnanoröhren relativ gleichmäßig verteilt auf den Bindemittelpartikeln vorlagen. Da bewusst auf den Einsatz von Dispergiermitteln verzichtet wurde lagen die CNTs agglomeriert vor. Durch Erhöhung des Wasserdampfdrucks erfolgte die Kondensation von Wasser auf der Probe, wodurch die Hydratation gestartet wurde. In Abbildung 1 rechts ist eine bereits teilweise mit Wasser bedeckte Probe dargestellt.

Nach einer Hydratationszeit von 5 min zeigt die Probe bereits Ablagerungen von gelartigem Hydratationsprodukt, insbesondere auf den oxidierten CNTs. Nach weiteren 40 min ist diese Schicht stärker ausgeprägt. Nach der Hydratation von C_3S in Gegenwart von nicht modifizierten CNTs ist nach 5 bzw. 45 min wesentlich weniger Hydratationsprodukt auf den CNTs nachweisbar (Abbildung 1). Weiterhin sind im Gegensatz zur Probe mit oxidierten CNTs deutlich mehr und größere

Calciumhydroxidkristalle vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass die auf den CNTs abgeschiedene Schicht aus amorphem Calciumhydroxid besteht. Die oxidierten CNTs weisen mehr funktionelle Gruppen auf, welche mit Calciumhydroxid wechselwirken können. Daher wird hier zusätzliches amorphes Produkt abgeschieden als bei unmodifizierten CNTs. Aufgrund der schlechteren Keimwirkung der nicht modifizierten CNTs, werden hierbei wesentlich früher Calciumhydroxidkristalle gebildet.

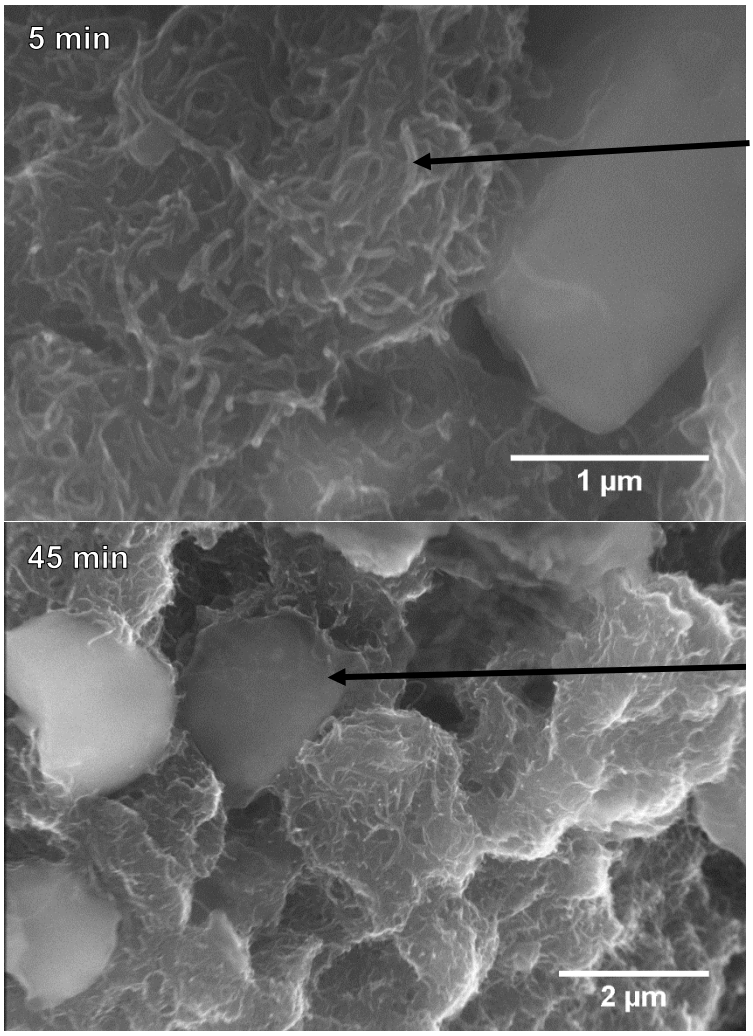


Abbildung 1 Bildung von C_3S-Hydratationsprodukten auf unmodifizierten CNTs (C150P) durch Kondensation von Wasser nach einer Benetzungszeit von 5 min (oben) und 45 min (unten)

Die 24 h hydratisierte C_3S-Probe weist ebenfalls eine gelartige Schicht auf den CNTs auf. Das zeigt, dass die in den ersten Minuten gebildete und vermutlich aus Calciumhydroxid bestehende Schicht auch noch im fortgeschrittenen Hydratationsstadium vorhanden ist (Abbildung 2). Aufgrund der starken Bedeckung der CNTs durch Hydratationsprodukte musste die Konzentration auf 10 Gew.-% erhöht werden, um ausreichend viele CNTs beobachten zu können. Bei in der Literatur durchgeführten Untersuchungen an 28 Tage hydratisiertem C_3S wurde eine reduzierte Zersetzungstemperatur des Portlandits bei Proben mit oxidierten CNTs nachgewiesen und auf amorphes bzw. in der Kristallstruktur gestörtes Calciumhydroxid

zurückgeführt. [5] Dies legt nahe, dass die im Rahmen dieser Arbeiten auf den CNTs nachgewiesene Gelschicht zumindest teilweise aus amorphem Calciumhydroxid besteht, welches bereits zu Beginn der Hydratation gebildet wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung von oxidierten CNTs mit den Hydratationsprodukten von C_3S deutlich stärker als bei nicht funktionalisierten CNTs ist. Die Anbindung erfolgt allerdings hauptsächlich über Calciumhydroxid. Infolge von Umkristallisation, Karbonatisierung und der puzzolanischen Reaktion könnte die Einbindung auf einen langen Zeitraum gesehen geschwächt werden. Eine direkte Anbindung über CSH-Phasen ist vorteilhafter.

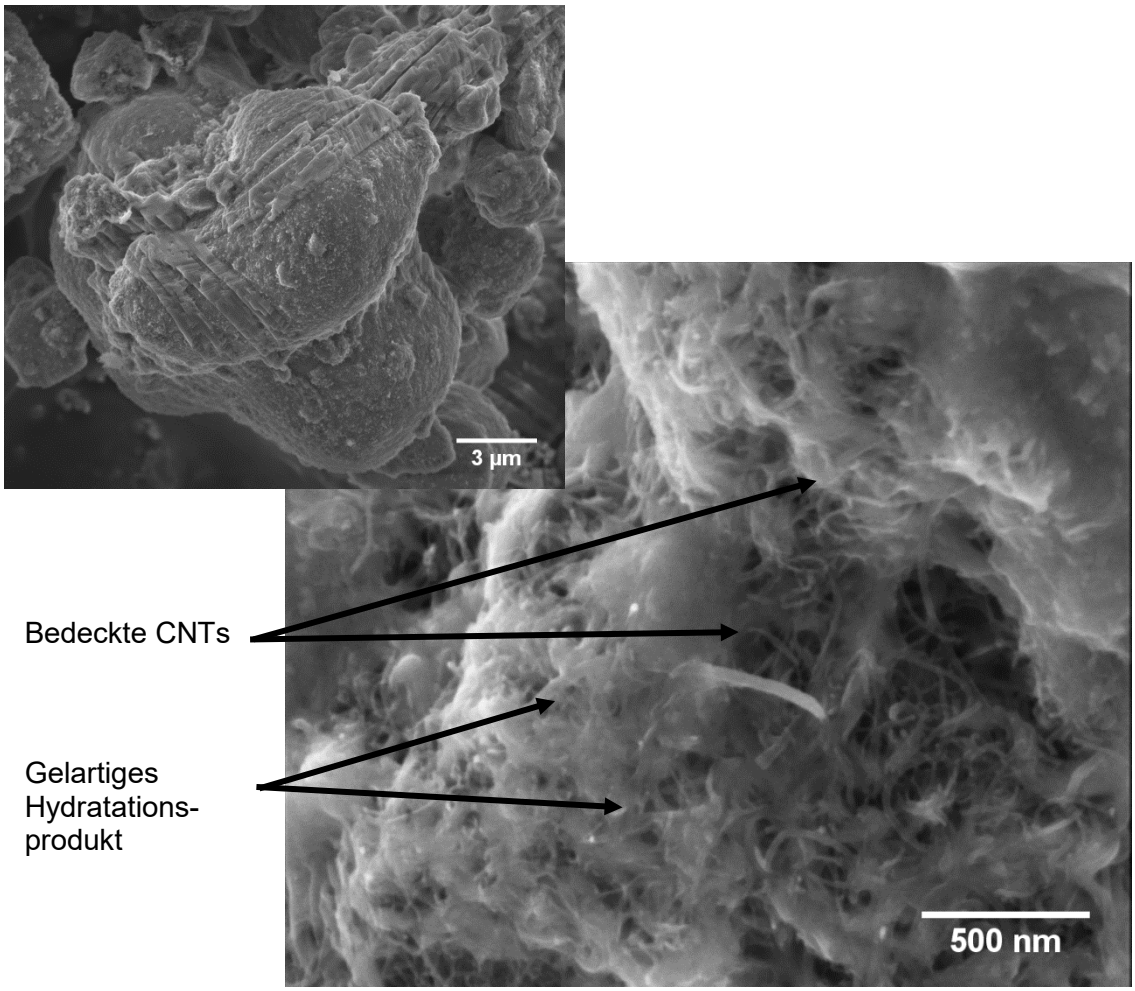


Abbildung 2 Untersuchung der Bildung von gelartigen Hydratationsprodukten eines C_3S-Leims mit 10 % oxidierten CNTs nach 24 h Hydratationsdauer, W/Z 0,5 mittels ESEM

Aus diesem Grund wurden SiO_2 beschichtete CNTs mit einem SiO_2-Anteil von 84-85 Gew.-% hergestellt und deren Wechselwirkung mit C_3S-Hydratationsprodukten untersucht. Die eingesetzten SiO_2CNTs sind in Abbildung 3 dargestellt.

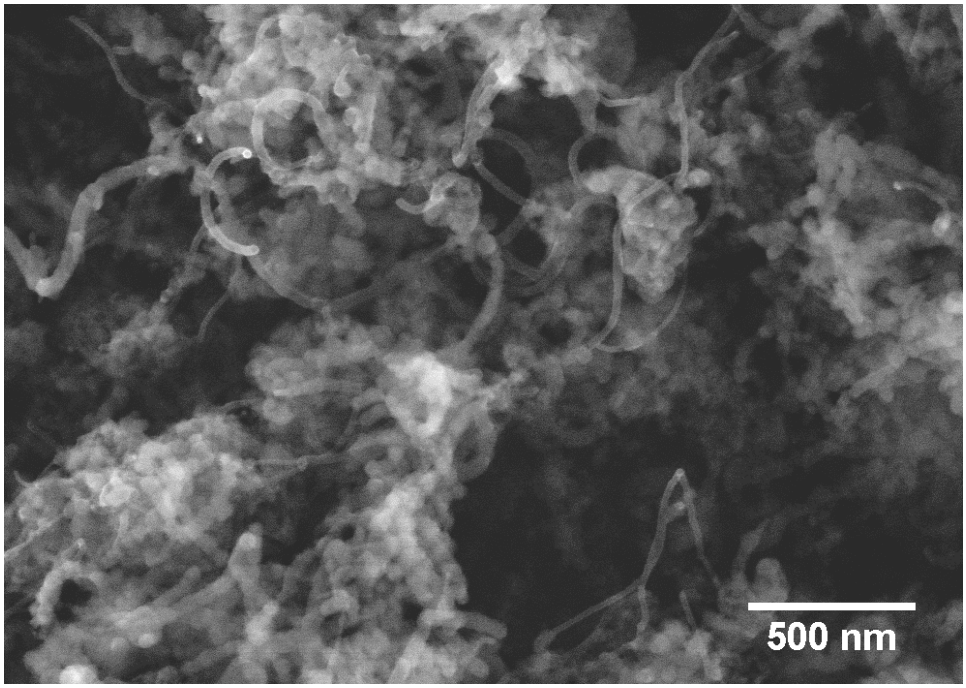


Abbildung 3 ESEM-Aufnahme SiO_2CNTs, spez. Oberfläche (BET) 110 m²/g

Es wurden bis zu 6,67 Gew.-% SiO_2CNTs bezogen auf das C_3S eingesetzt. Mittels DCA wurde eine deutliche Beschleunigung nachgewiesen. Über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden deutlich dichtere CSH-Phasen auf dem C_3S, welche infolge der puzzolanischen Reaktion der CNT-Beschichtung gebildet wurden, aufgezeigt. Die Untersuchungen hierzu sind näher unter [8] beschrieben. Die thermoanalytische Untersuchung 8 h hydratisierter (Abbildung 4) zeigte eine deutliche größere Menge an CSH sowie Calciumhydroxid gebundenem Wasser bei der Probe 6,67 Gew.-% SiO_2CNTs, was auf die Beschleunigung der Hydratation zurückgeführt wird. Der auch mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmte Hydratationsgrad ist bei der Probe mit SiO_2CNTs deutlich größer. Weiterhin ist keine Verringerung der Zersetzungstemperatur des Calciumhydroxids durch den Zusatz von SiO_2CNTs nachweisbar. Sofern bei Hydratationsbeginn eine calciumreiche Schicht aus Hydratationsprodukten auf den SiO_2CNTs abgeschieden wurde, ist diese über die puzzolanische Reaktion zu CSH reagiert.

Aufgrund der Wechselwirkungen und der guten Anbindung der beschichteten CNTs konnte Biegezugfestigkeit eines UHPCs bereits ab eine Konzentration von 0,6 Gew.-% gegenüber der Referenz signifikant um bis zu 21% verbessert werden. Die Druckfestigkeit der Proben war im Rahmen der Messstreuung gleich.

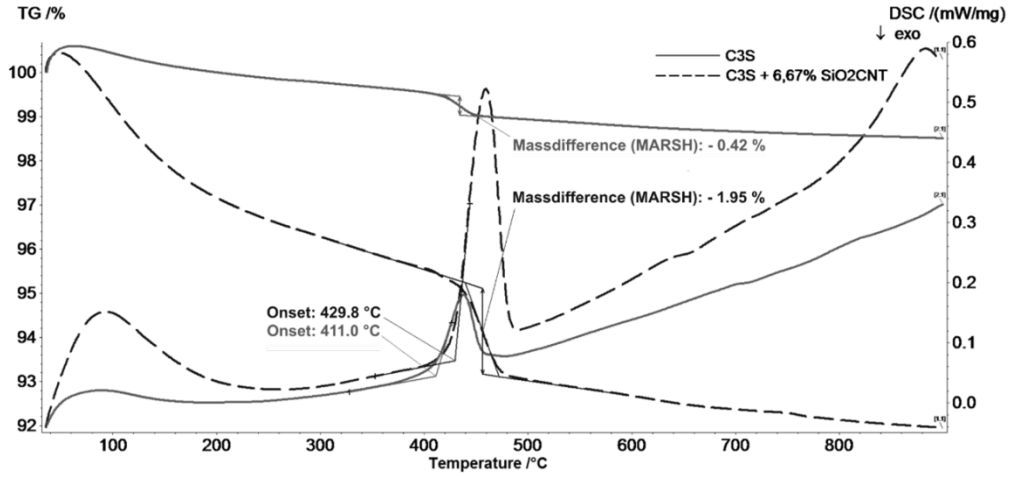


Abbildung 4 Untersuchung des Einflusses von 6,67 Gew.-% SiO_2CNTs auf die Zersetzungstemperatur des Calciumhydroxids mittels TG und DSC

4. Zusammenfassung

4.1 nichtmodifizierte/oxidierte CNTs

Es wurde eine Wechselwirkung zwischen CNTs und den Hydratationsprodukten von C_3S nachgewiesen und gezeigt, dass diese durch den Einsatz von oxidierten Kohlenstoffnanoröhren deutlich verbessert werden kann. Die Hydratationsprodukte bilden bereist in den ersten Minuten der Hydratation eine gelartige Schicht aus Hydratationsprodukten (amorphes Calciumhydroxid oder CSH-Phasen mit eingelagertem Calciumhydroxid) auf den CNTs. Diese Schicht wurde nach einer Hydratationsdauer von 24 h nachgewiesen. Unter der Berücksichtigung von früheren Untersuchungen an C_3S, bei denen eine niedrigere Portlanditzersetzungstemperatur bei Proben mit oxidierten CNTs gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Anbindung hauptsächlich über in die Gelschicht eingelagertes Calciumhydroxid erfolgt. Dieses amorphe Calciumhydroxid könnte durch den Einsatz von puzzolanisch reaktiven Füllstoffen sowie Karbonatisierung langfristig abgelöst werden und die Anbindung der CNTs verringern.

4.2 CNTs mit SiO_2-Beschichtung

Die eingesetzten mit SiO_2 beschichteten CNTs zeigen eine deutliche Beschleunigung der C_3S-Hydratation, wodurch während der Beschleunigungsperiode der Hydratation deutlich dichtere CSH-Phasen gebildet werden. Im Gegensatz zu den oxidierten CNTs wird kein zusätzliches amorphes Calciumhydroxid gebildet. Eingesetzt im UHPC wurde aufgrund der puzzolanischen Reaktion der Beschichtung eine Anbindung der SiO_2CNTs an die CSH-Phasen und somit eine deutliche Steigerung der Biegezugfestigkeit erzielt.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen von CarboBau, einem Unterprojekt der Inno.CNT, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

Literatur/ References

1 Campillo, I.; Dolado, J.S.; Porro, A.: *High-Performance Nanostructured Materials for Construction*. In Bartos, P. M.; Hughes, J. J.; Trtik, P.; Zhu, W.: Nanotechnology in Construction (Proceedings of the First International Symposium on Nanotechnology and Construction. Cambridge: Royal Society of Chemistry (Nanotechnology in Construction), 2004, S.215–225. ISBN: 978-0-85404-623-2.

2 Sáez de Ibarra, Y.; Gaitero, J.J.; Erkizia, E.; Campillo, I.: *Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions*. physica status solidi (a) 203 (6), 2006, S.1076–1081.

3 Han, B.; Yu, X.; Kwon, E.: *A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring*. Nanotechnology 20 (44), 2009, S.445–501.

4 Li, G.Y.; Wang, P.M.; Zhao, X.: *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. Carbon 43 (6), 2005, S.1239–1245.

5 Kowald, T.; Trettin, R.: *Improvement of Cementitious Binders by Multi-Walled Carbon Nanotubes*. In Bittnar, Z.; Bartos, P.; Němeček, J.; Šmilauer, V.; Zeman, J.: Nanotechnology in Construction 3 (2009) 2009, S.261–266. 2009. DOI: 10.1007/978-3-642-00980-8_34.

6 Peter Stynoski; Paramita Mondal; Charles Marsh: *Novel Processes to Improve CNT Utility in Cement*. In Maria S. Konsta-Gdoutos: Proceedings of the 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction, NICOM4. 2012.

7 Li, H.; Ha, C.-S.; Kim, I.: *Fabrication of Carbon Nanotube/SiO_2 and Carbon Nanotube/SiO_2/Ag Nanoparticles Hybrids by Using Plasma Treatment*. Nanoscale research letters 4 (11), 2009, S.1384–1388.

8 Butters, V.; Kowald, T.; Mahjoori, M.; Trettin, R.: *Surface Modified Carbon Nanotubes for an Enhanced Interaction with Cement Based Binders*. In Sobolev, K.; Shah, S. P.: Nanotechnology in Construction. Cham: Springer International Publishing, 2015, S.253–258. ISBN: 978-3-319-17087-9.

Ansprechpartner/ Autors:

Volker Butters butters@chemie.uni.siegen.de
Torsten Kowald kowald@chemie.uni.siegen.de

Institut für Bau- und Werkstoffchemie, Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

57068 Siegen

Yu, R.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H.

Dynamic performance of a sustainable Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) under high velocity projectile impact

1. Introduction

As a result of increasing concerns regarding public and structure safety in recent decades, the energy absorption capacity of sensitive and important infrastructure or objects having a high-risk potential needs to be seriously considered [1-3]. For instance, nuclear power stations have to resist the impact load caused by incidents or terrorist attacks. Pillars of bridges having a large span have to resist the impact load of land or water vehicles. Moreover, intentional events, such as terrorist attacks, also have to be seriously considered nowadays, since the use of rockets and other ballistic weapons against civil or military targets in conflict areas is a serious problem for the protection of peacekeeping forces and local population [4-6]. Hence, it can be summarized that a strong demand for a suitable building material with a great energy absorption capacity exists in both civil and military fields.

From the available literature [7-11], a strong concrete matrix and a large amount of steel fibres are beneficial for improving the energy absorption capacity of concrete, since the damage of concrete matrix and pullout of steel fibres can absorb large quantity of energy released during the impact process. Based on these requirements, the newly developed (at the beginning of 1990s) Ultra-high performance fibre-reinforced concrete (UHPFRC) can be a good candidate to be utilized in protective structure. The investigation regarding the UHPFRC under impact loadings can be found in the available literature. For example, Bindiganavile et al. [7] demonstrated that UHPFRC has a higher impact resistance than other types of concretes. To cover a large range of loading rates, Parant et al. [9] employed two dynamic/impact tests using the four-point bending set-up on thin UHPFRC slabs with three quasi-static loading rates (3.3×10^{-6}, 3.3×10^{-4} and 3.3×10^{-3} m/ s) and a block-bar device with a bar velocity of 5.55 m/s. Habel and Gauvreau [10] presented an experimental and analytical study of load rate-dependent characteristics of UHPFRC. Lai and Sun [11] studied the dynamic behavior of UHPFRC with different steel fibre volume fractions under impact using the split Hopkinson pressure bar device. Máca et al. and Sovjak et al. [6, 12] investigated the impact resistance of UHPFRC against fired bullets. Wu et al. [3] investigated the projectile penetration of ultra-high performance cement based composites at 510–1320 m/s. However, in all of these investigation mentioned above, a large amount of cement or binders are normally utilized in the UHPFRC production, which is not in accordance with the theme of sustainable development.

Based on the authors' research and experience [13-16], it is possible to produce a UHPFRC with relatively low cement amount employing modified Andreasen & Andersen particle packing model and appropriate application of mineral admixtures [17]. Moreover, it is demonstrated that this developed UHPFRC is sustainable and has less environmental impact compared to the other UHPFRCs. Nevertheless, the research focusing on energy absorption capacity of the sustainable UHPFRC is scarce,

and it is unclear whether this newly developed UHPFRC would be sufficient for protections.

Consequently, according to these premises mentioned above, the objective of this study is to investigate the dynamic behaviour of the sustainable UHPFRC under high velocity projectile impact. The design of concrete mixtures aims to achieve a densely compacted cementitious matrix with a relatively low binder amount, employing the modified Andreasen & Andersen particle packing model.

2. Experimental program

2.1 Raw materials

The cement used in this study is Ordinary Portland Cement (OPC) CEM I 52.5 R, provided by ENCI (the Netherlands). A polycarboxylic ether based superplasticizer is used to adjust the workability of concrete. The limestone is used as a filler to replace cement. A commercially available nano-silica in a slurry (AkzoNobel, Sweden) is applied as pozzolanic material. Two types of sand are used, one is normal sand in the fraction of 0-2 mm and the other one is a microsand in the 0-1 mm size range (Graniet-Import Benelux, the Netherlands). The particle size distributions of the used granular materials are shown in Figure 1. Additionally, two types of steel fibres are utilized, as shown in Figure 2: 1) long straight fibre (LSF), length = 13 mm, diameter = 0.2 mm; 2) hooked fibre (HF) length = 35 mm, diameter = 0.55 mm.

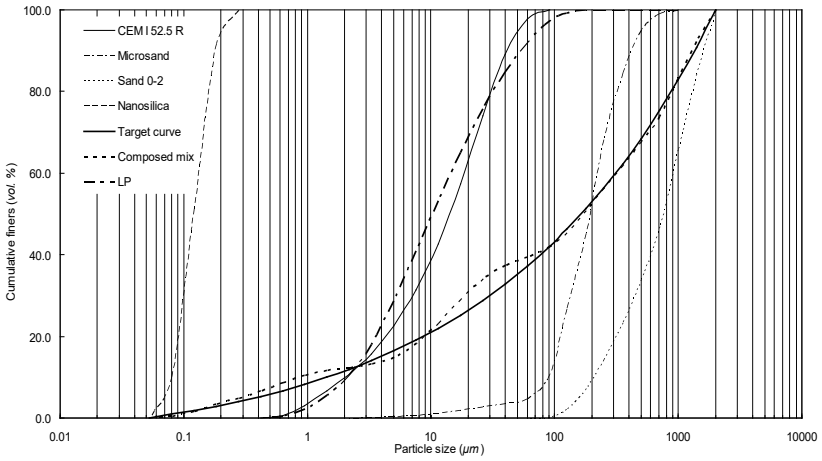


Figure 1: Particle size distribution of the involved ingredients, the target curve and the resulting integral grading curve of the mixtures

Figure 2: Steel fibres used in this study

2.2 Mix design

Here, the modified Andreasen and Andersen model is utilized to design the concrete mixtures, which is shown as follows [17, 18]:

$$P(D) = \frac{D^q - D_{\min}^q}{D_{\max}^q - D_{\min}^q} \quad (1)$$

where D is the particle size (μm), $P(D)$ is the fraction of the total solids smaller than size D, D_{max} is the maximum particle size (μm), D_{min} is the minimum particle size (μm) and q is the distribution modulus (based on the recommendation of [19], the q is 0.29 in this study).

In the concrete mixture design, the modified Andreasen and Andersen model (Eq. (1)) acts as a target function for the optimization of the composition of mixture of granular materials. The proportions of each individual material in the mix are adjusted until an optimum fit between the composed mix and the target curve is reached, using an optimization algorithm based on the Least Squares Method (LSM), as presented in Eq. (2). When the deviation between the target curve and the composed mix, expressed by the sum of the squares of the residuals (RSS) at defined particle sizes, is minimized, the composition of the concrete is considered optimal [20].

$$RSS = \frac{\sum_{i=1}^{n} (P_{mix}(D_i^{i+1}) - P_{tar}(D_i^{i+1}))^2}{n} \quad (2)$$

where P_{mix} is the composed mix, the P_{tar} is the target grading calculated from Eq. (1), and n is the number of points (between D_{min} and D_{max}) used to calculate the deviation.

The UHPFRC mixtures developed in this study applying the optimized particle packing model are listed in Table 1. It can be noticed that the utilized binder amount is relatively low in this study. In addition, the steel fibres are added into the designed concrete matrix with an appropriate hybridization design (as shown in Table 1). In the mixture, the total fibre amount is 2% by the volume of concrete.

Table 1: Recipes of the developed UHPFRC

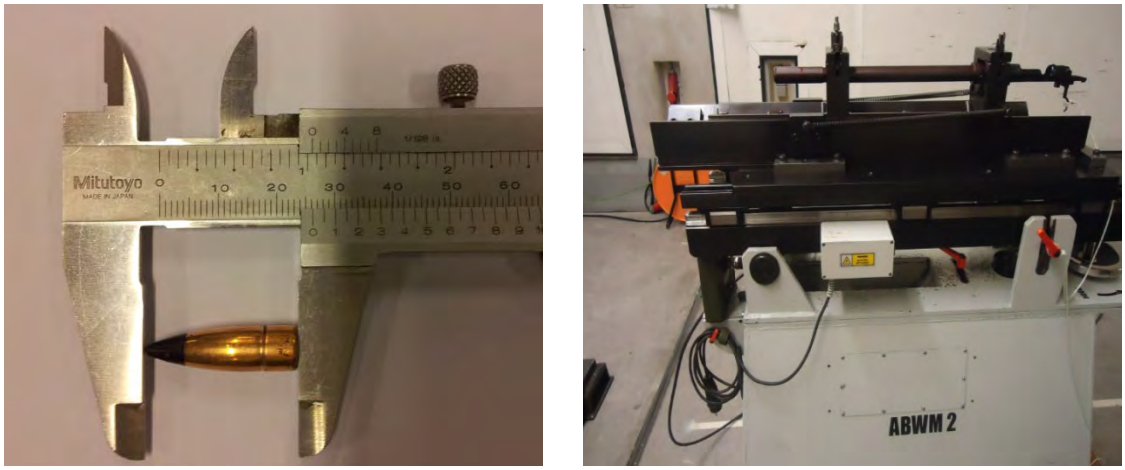
C kg/m^3	LP kg/m^3	M-S kg/m^3	N-S kg/m^3	nS kg/m^3	W kg/m^3	SP kg/m^3	LSF vol. %	HF vol. %
594.2	265.3	221.1	1061.2	24.8	176.9	44.2	0.5	1.5

(C: Cement, LP: Limestone powder, M-S: Microsand, N-S: Normal sand, nS: Nano-silica, W: Water, SP: Superplasticizer, LSF: Long straight fibre, HF: Hooked fibre)

2.3 Experimental process

To produce an appropriate concrete sample for the high velocity projectile impact test, the fresh concrete is cast in the mould with the size of 500 mm × 500 mm × 100 mm. Due to the fact that the developed sustainable UHPFRC has good workability, the fresh concrete is poured in the middle of the mould, without applying vibration (i.e. treated as self-compacting concrete). After 3-4 days, the samples are demoulded and cured in the water. After curing for about 28 days, all the samples are taken from the water and prepared for the shooting test.

In this study, one type of in-service bullet (7.62 mm) is utilized for the impact test, as shown in Figure 3a. The launching set-up for this bullet is illustrated in Figure 3b. The bullet impact velocity is about 830 m/s, which can be measured by a radar sensor fixed on the launcher. According to STANAG 2280 [21], the distance between target concrete plate and the launch point is 30 m, and a witness plates are placed behind the target with a minimum air gap of 100 mm between the target and the witness plate. Here, the used witness plate is hardboard with a thickness of about 2 mm. To clearly understand the performance of the developed sustainable UHPFRC under high velocity projectiles impact, two high speed cameras are used to record the variation of both front and rear sides of the concrete target. The rate of the utilized high speed cameras are 26143 fps (frame per second) and 21052 fps for the front and rear camera, respectively.



(a) (b)

Figure 3: Utilized in-service bullet head (7.62 mm) (a),and the bullet launcher (b)

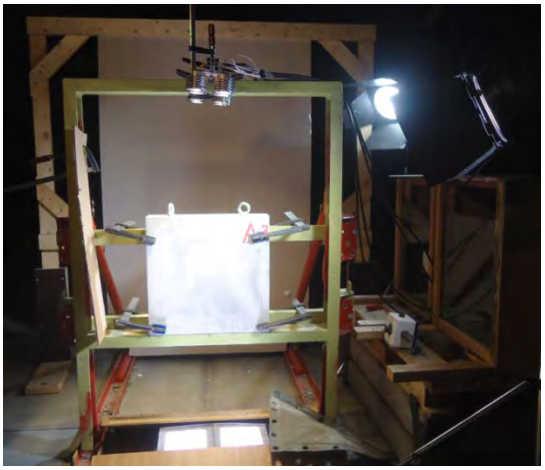


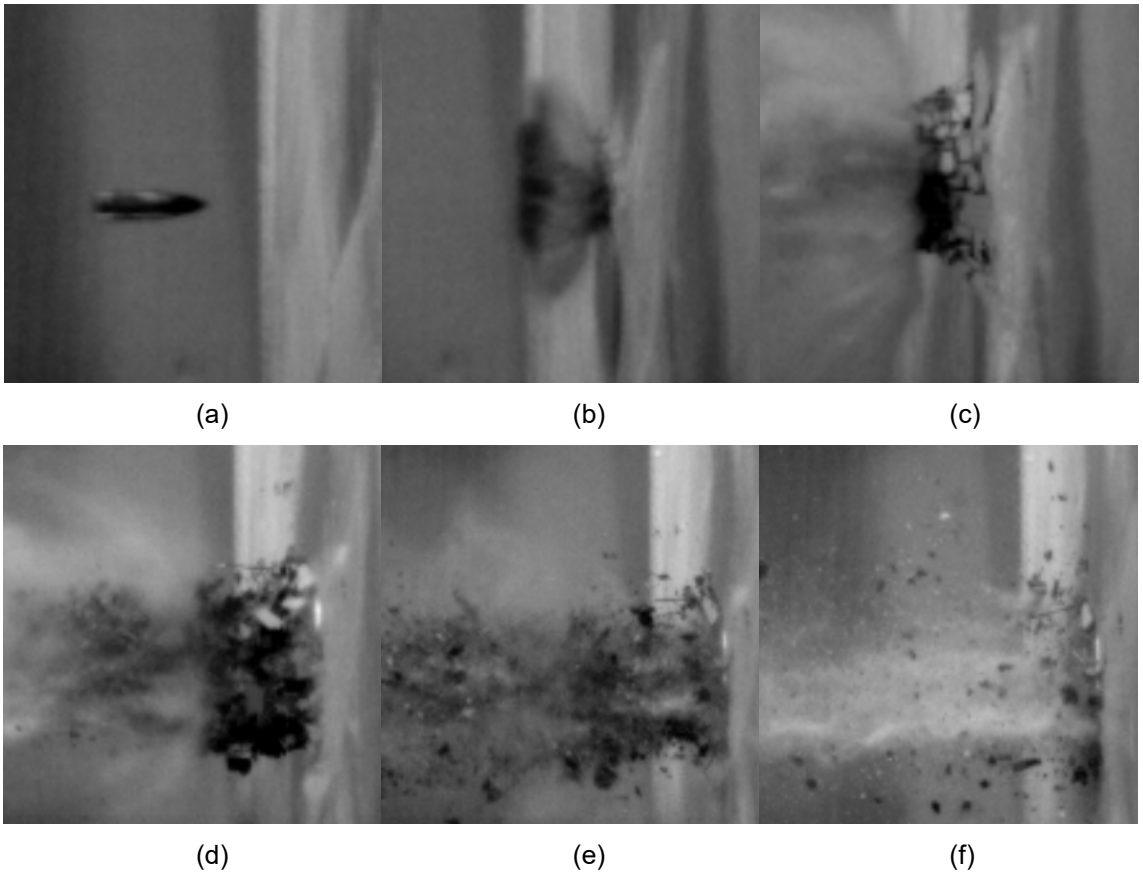
Figure 4: Installed sample before the testing

Based on STANAG 2280 (2009), a group of 3 individual shots is fired at the appropriate range on each concrete plate. The distance between hits should be in the range from 25 mm to 120 mm. After each shoot, the target and witness plates should be examined. During the shooting test, the concrete slab is fixed on a heavy frame (as

shown in Figure 4), and the frame is fix on the ground. Hence, the frame and sample position will not be influenced by the projectile impact. Two high speed cameras are installed at the side of the sample, and sufficient light is provided surrounding the concrete slab.

3. Results and discussions

Figures 5 and 6 present the variation of front and rear surfaces of the sustainable UHPFRC during the first shoot. It can be noticed that the moment when the projectile initially contact with the concrete target (Figure 5b), a relatively small crater (similar as the diameter of the used projectile) and a large amount of dust are generated. Subsequently, many cracks grow sounding the crater and the size of the crater increase simultaneously (Figure 5c). Then the growth of crater stops and a large amount of small fragments fly off the concrete target, opposite to the projectile impact direction (Figures 5d and e). On the rear surface of the UHPFRC target, it is important to find that the bullet impact (7.62 mm, velocity ≈ 830 m/s) only result in several small cracks, without causing serious perforation or scabbing damages.



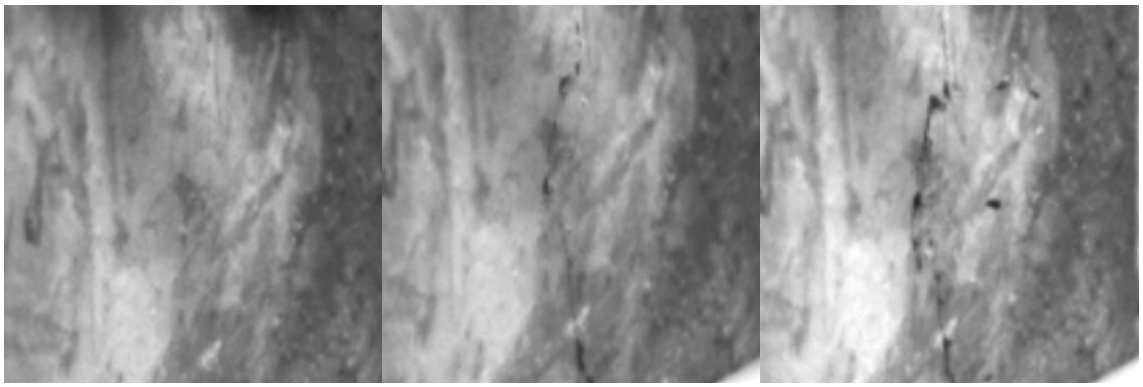
(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figure 5: Dynamic performance of the UHPFRC with hybrid fibres under the bullet (7.62 mm, velocity ≈ 830 m/s) impact (front surface, first shoot)

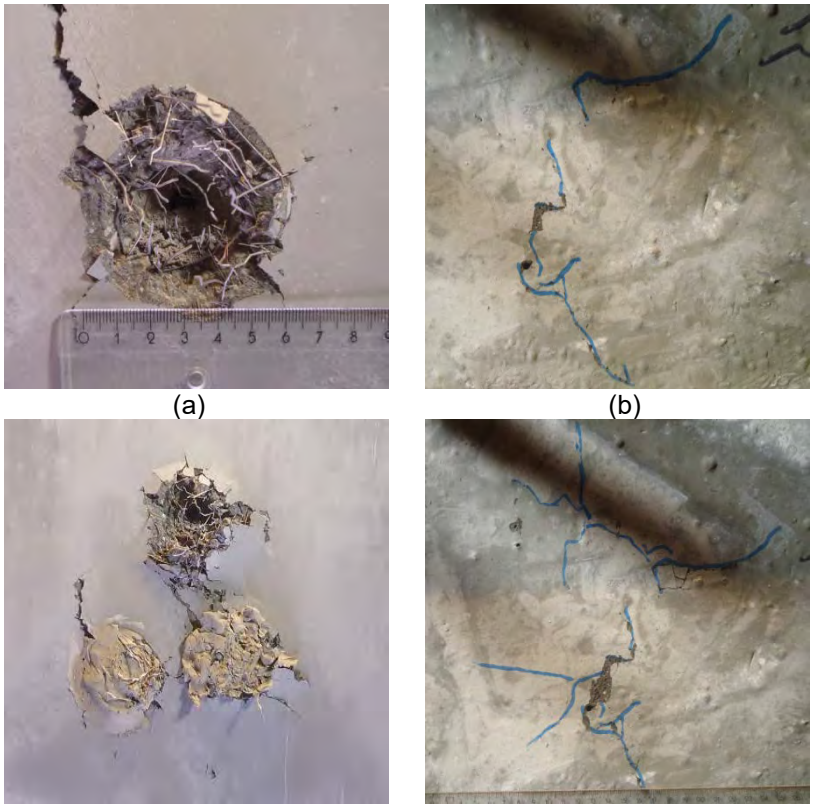
Figure 7 illustrates the appearance of both the front and rear surface of the UHPFRC target after first shoot. Based on the measurement, it can be found that the diameter and volume of these generated craters have similar diameters and volumes, which fluctuate around 6 cm and 30 cm^3, respectively. Moreover, all the three impact projectiles are blocked inside of the concrete, and their penetration depths are 5.7 cm,

6.0 cm and 6.8 cm. From Figures 7b and d, it can be noticed that some locally distributed cracks appear after each shoot. After three times shoot, the scabbing at the rear surface of the concrete target is very limited. Based on these obtained experimental results, it can be summarized that the used bullet can cause very locally damages to the concrete target, and the developed UHPFRC target can well resist this impact.



(a) (b) (c)

Figure 6: Dynamic performance of the UHPFRC with hybrid fibres under the bullet (7.62 mm, velocity ≈ 830 m/s) impact (rear surface, first shoot)



(a) (b)

(c) (d)

Figure 7: Front and rear appearance of the tested UHPFRC slab with hybrid fibres: (a) front surface after the first shoot, (b) rear surface after the first shoot, (c) front surface after three times shoot, (d) rear surface after three times shoot

As commonly known, there are several phenomena associated with projectile impact effects on concrete targets [22]. When the impact velocities are relatively small, the projectile will strike the concrete target and bounce off without creating any local damage. With an increase of the impact velocity, pieces of concrete are ejected off of the concrete impacted face. This spalling forms a spall crater that extends over a substantially greater area than the cross-sectional area of the striking projectile. As the velocity continues to increase, the projectile will penetrate the target to depths beyond the depth of the spall crater, forming a cylindrical penetration hole with a diameter only slightly greater than the projectile diameter. Further increases in velocity produce cracking of the concrete on the back surface followed by scabbing of concrete from this rear surface. The zone of scabbing is normally much wider but not as deep as the front face crater. Once scabbing begins, the depth of penetration will increase rapidly. As the projectile velocity increases further, perforation of the target will occur as the penetration hole extends through to the scabbing crater and the projectile may subsequently exit from the rear face of the target with a residual velocity. In this study, due to the relatively high impact velocity and energy, the bullets penetrate into the concrete target and cause a cylindrical penetration hole beyond the depth of the spall crater. However, the scabbing is difficult to be observed at the concrete rear surface after the impact loadings, which may be attributed to the application of hybrid steel fibres in UHPFRC. As be announced by Sovják et al. [6], the added steel fibres in UHPFRC can well grip the concrete matrix and dissipate the impact energy during the impact process. Hence, compared to normal strength concrete, high strength concrete and plain UHPC, UHPFRC show much better impact resistance ability in reducing the spalling, scabbing and penetration depth.

4. Conclusions

This paper presents the dynamic performance of a sustainable Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) under high velocity projectile impact. The design of concrete mixtures aims to achieve a densely compacted cementitious matrix with a relatively low binder amount, employing the modified Andreasen & Andersen particle packing model. The obtained results show that the bullets penetrate into the concrete target and cause a cylindrical penetration hole beyond the depth of the spall crater. However, the scabbing is difficult to be observed at the concrete rear surface after the impact loadings, which may be attributed to the application of hybrid steel fibres in UHPFRC. Hence, to produce a protective structure, the developed sustainable UHPFRC with hybrid fibres is a good choice.

References

[1] Luccioni B.M., Ambrosinia R.D., Danesia R.F., Analysis of building collapse under blast loads. Eng Struct 2004; 26(1):63-71.

[2] Booker P.M., Cargile J.D., Kistler B.L., Saponara V.L., Investigation on the response of segmented concrete targets to projectile impacts. Int J Impact Eng 2009; 36: 926-939.

[3] Wu H., Fang Q., Chen X.W., Gong Z.M., Liu J.Z., Projectile penetration of ultra-high performance cement based composites at 510–1320 m/s. Constr Build Mater 2015; 74: 188-200.

[4] Beppu M., Miwa K., Itoh M., Katayama M., Ohno T., Damage evaluation of concrete plates by high-velocity impact. Int J Impact Eng 2008; 35: 1419-1426.

[5] Wen H.M. and Xian Y.X., A unified approach for concrete impact. Int J Impact Eng 2015; 77: 84-96.

[6] Sovják R., Vavřiník T., Zatloukal j., Máca P., Mičunek T., Frydrýn M., Resistance of slim UHPFRC targets to projectile impact using in-service bullets. Int J Impact Eng 2015; 76: 166-177.
[7] Bindiganavile V., Banthia N., Aarup B., Impact response of ultra-high-strength fibre-reinforced cement composite. ACI Mater J 2002; 99:543-548.
[8] Zhang M.H., Sharif M.S.H., Lu G., Impact resistance of high-strength fibre- reinforced concrete. Mag Concrete Res 2007; 59(3): 199-210.
[9] Parant E., Rossi P., Jacquelin E., Boulay C., Strain rate effect on bending behaviour of new ultra-high-performance cement-based composite. ACI Mater J 2007; 104: 458-463.
[10] Habel K. and Gauvreau P., Response of ultra-high performance fibre reinforced concrete (UHPFRC) to impact and static loading. Cem Concr Comp 2008; 30(10): 938-946.
[11] Lai J. and Sun W., Dynamic behaviour and visco-elastic damage model of ultra-high performance cementitious composite. Cem Concr Res 2009; 39: 1044-1051.
[12] Máca P., Sovják R., Konvalinka P., Mix design of UHPFRC and its response to projectile impact. Int J Impact Eng 2014, 63: 158-163.
[13] Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H., Mix design and properties assessment of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC). Cem Concr Res 2014, 56: 29-39.
[14] Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H., Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount. Constr Build Mater 2014, 65: 140-150.
[15] Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H., Development of an eco-friendly Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses. Cem Concr Comp 2015; 55: 383-394.
[16] Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H., Development of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC): towards an efficient application of binders and fibres. Constr Build Mater 2015; 79: 273-282.
[17] Brouwers H.J.H. and Radix H.J., (2005). Self-compacting concrete: theoretical and experimental study. Cem Concr Res (35): 2116-2136.
[18] Hüsken G. and Brouwers H.J.H., (2008). A new mix design concept for each-moist concrete: A theoretical and experimental study. Cem Concr Res 38: 1249-1259.
[19] Quercia G., Application of nano-silica in concrete. PhD thesis. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands. 2014.
[20] Hüsken G., A multifunctional design approach for sustainable concrete with application to concrete mass products. PhD thesis. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands. 2010.
[21] STANAG 2280. Test procedures and classification of the effects of weapons on structures. North Atlantic Treaty Organization (NATO), 2009.
[22] Kennedy R.P., A review of procedures for the analysis and design of concrete structures to resist missile impact effects. Nucl Eng and Des 1976; 37:183-203.

Authors:

MSc. Rui Yu
Dr. -Eng. Przemek Spiesz
Prof.dr.ir Jos Brouwers
Eindhoven University of Technology
Faculty of the Built Environment
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
E-mail: R.Yu@tue.nl

Lohaus L., Cotardo, D., Abebe Y. A.

Methoden zur Quantifizierung last- und zeitabhängiger rheologischer Eigenschaften von Leimen mittels Rotationsviskosimeter

1 Kurzfassung

Heutige moderne Bauwerke, die u.a. durch hohe Bewehrungsgrade und teilweise sehr filigrane Bauteile gekennzeichnet sind, stellen hohe Anforderungen an die eingesetzten Betone in Bezug auf die Verarbeitbarkeit und Mischungsstabilität. Diese Frischbetoneigenschaften sind maßgeblich von den rheologischen Eigenschaften des Leims und des Mörtels abhängig. Während die Fließfähigkeit und Fließgeschwindigkeit eines Betons überwiegend von der Fließgrenze und der Viskosität abhängig sind, ist die Mischungsstabilität, insbesondere die Sedimentationsstabilität unter Rütteleinwirkung, hauptsächlich von der Viskosität und zusätzlich von der Thixotropie abhängig. Zur Ermittlung dieser Kennwerte, insbesondere der Thixotropie, werden mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters zunächst zwei unterschiedliche Vorgehensweisen angewandt und im Hinblick auf die Charakterisierung der Mischungsstabilität mit einander verglichen. Das ausgewählte Messprofil und die dazu gehörige Prüftechnik sollen in der Lage sein die belastungs- und zeitabhängigen rheologischen Eigenschaften des Materials adäquat erfassen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit werden die rheologischen Untersuchungen an verschiedenen Bindemittelleimzusammensetzungen durchgeführt, die sich in Bezug auf ihre Mischungsstabilität unterscheiden. Anhand der Ergebnisse werden Auswertemethoden erarbeitet, die durch die ermittelten rheologischen Parameter eine Charakterisierung und Quantifizierung der Mischungsstabilität der ausgewählten Leime ermöglichen. Im Anschluss werden die rheologischen Untersuchungen Ergebnissen aus Stabilitätsuntersuchungen gegenübergestellt und als quantifizierbares Maß für die Mischungsstabilität herangezogen.

2 Stand der Forschung

2.1 Beschreibung der rheologischen Bezugsgrößen

Der Begriff Rheologie leitet sich vom griechischen Wort *rheos* (= fließen) ab und bezeichnet die Wissenschaft, die sich mit dem Deformations- und Fließverhalten von Stoffen unter Einwirkung äußerer Kräfte befasst. Zementleimsuspensionen, Mörtel und Betone weisen ein rheologisches Verhalten auf, welches sich zwischen dem von Festkörpern und Fluiden befindet. Die einfachste mathematische Beschreibung des Fließverhaltens einer Substanz stellt die Funktion eines Newton`schen Fluids dar. Das Newton`sche Fließverhalten beschreibt ein idealviskoses Fließverhalten von homogenen, reinen Flüssigkeiten (geringe Wechselwirkungen zwischen ihren Molekülen). Die Scherrate ist in diesem Fall proportional zur Schubspannung, wobei die Viskosität die Proportionalitätskonstante darstellt.

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad [\frac{kN}{m^2}] \tag{2.1}$$

Bingham`sche Flüssigkeiten weisen auch ein idealviskoses Fließverhalten auf. Anders als bei Newton`schen Flüssigkeiten ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt eine Fließgrenze τ_0 und damit die Schubspannung τ zu:

$$\tau = \tau_0 + \eta * \dot{\gamma} \quad [\frac{kN}{m^2}] \tag{2.2}$$

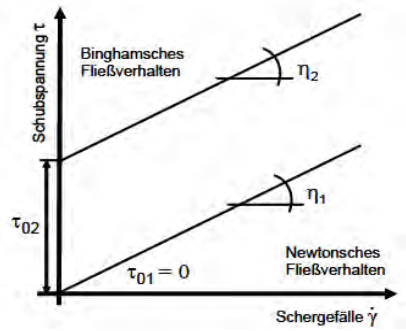


Abbildung 1: Newton`sches und Bingham`sches Fließverhalten nach [22]

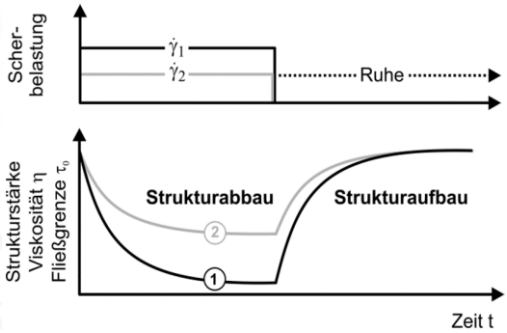


Abbildung 2: Messprinzip der Thixotropie nach [15]

Neben den hier aufgeführten mathematischen Beschreibungen des idealen Fließverhaltens kann durch weitere Ansätze ein nicht-ideales Fließverhalten beschrieben werden. In diesem Zusammenhang werden auf die folgenden Quellen verwiesen in denen die gängigsten mathematischen Modelle beschrieben werden [4],[7],[10],[13]. Für die Bestimmung der rheologischen Parameter Fließgrenze und Viskosität wird in diesem Artikel die Beschreibung des Fließverhaltens nach Bingham als ausreichend erachtet und angewendet. Die Thixotropie hingegen beschreibt neben den zuvor beschriebenen Parametern kein belastungsabhängiges sondern ein zeitabhängiges Fließverhalten. Die Bestimmung eines zeitabhängigen Fließverhaltens kann im einfachsten Fall bei einer konstanten Scherrate beziehungsweise bei einer konstanten Schubbeanspruchung erfolgen. Das Grundprinzip zur Messung der Thixotropie ist der Abbildung 2 zu entnehmen.

2.2 Chemisch-mineralogische und physikalische Prozesse direkt nach Wasserzugabe

Thixotrope Substanzen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich direkt nach Wasserzugabe interne Strukturen aufbauen, was sich in einem Anstieg der Fließgrenze und der Viskosität äußert [19]. Für den Strukturaufbau im Zementleim sind besonders die Sulfatphasen relevant. Neben der Entstehung von Ettringit kann es in Abhängigkeit der Konzentration des reaktiven Tricalciumaluminates (C_3A) oder in Abhängigkeit der Löslichkeit des Sulfatträgers zur Bildung von Sekundärgips kommen. Dieser Effekt ist auf ein Überangebot an Sulfat in der Lösung zurückzuführen. In Form langprismatischer, nadelförmiger Kristalle werden Porenräume überbrückt und es kann durch die Sekundärgipsbildung zu einem sogenannten falschen Ansteifen kommen [9],[14],[17]. Aufgrund des labilen Gefüges können die Kristalle jedoch durch eingebrachte Mischenergie wieder aufgebrochen und die ursprüngliche Verarbeitbarkeit weitgehend wieder hergestellt werden [10],[13]. Ist das Sulfatangebot in der Lösung zu gering, bilden sich plattige Monosulfatstrukturen aus, die ebenfalls den Porenraum überbrücken und dadurch stark gefügebildend wirken [12]. Des Weiteren wurde in [19] festgestellt, dass sich darüber hinaus direkt nach Wasserzugabe durch Kristallisation langfaseriges Syngenit bilden und einen deutlichen Fließverlust zur Folge haben kann. Neben chemisch-mineralogischen Reaktionen führt eine anfängliche Verzahnung einzelner Partikel ebenfalls zu einem scheinbaren Ansteifverhalten. Dies wird durch interpartikuläre Anziehungskräfte (van der Waals und/oder elektrostatische Anziehung) hervorgerufen [25]. Die Menge an kurzprismatischem Ettringit und anderen Reaktionsprodukten erhöhen zudem die interpartikulären Wechselwirkungen und damit die Fließgrenze und Viskosität [1],[23]. Die Koagulation der Partikel nimmt mit zunehmender Scherbelastung ab. Eine Scherbelastung führt hierbei zu einem Auflösen von Agglomeraten [11],[18],[24] oder zu einer Orientierung von anisotropen Partikeln in Fließrichtung und damit zu einer höheren Fließfähigkeit [4],[5],[8]. Die Vorgänge zur Steigerung der Fließfähigkeit werden als Strukturbruch bezeichnet. Die sich bildenden internen Strukturen werden somit als reversibel angesehen und können durch eine ausreichend hohe und lange Scherbelastung zum Teil vollständig abgebaut werden [11],[19],[24].

2.3 Quantifizierung des Strukturabbaus

Aus der Literatur sind zwei Arten zur Bestimmung der thixotropen, zeitabhängigen Eigenschaften bekannt [4],[13],[15]. Zum einen die Quantifizierung des Strukturaufbaus bei einer geringen Scherbelastung und zum anderen die Quantifizierung des Strukturabbaus bei einer hohen Scherbelastung. In dieser Arbeit wird die zweite Methode angewandt und im folgenden Kapitel näher beschrieben. Für die Untersuchungen wurden zum einen Rampenprofile gewählt, deren Momenten- bzw. Schubspannungsverläufe, aufgetragen über die Zeit, sogenannte Hystereseschleifen abbilden. Dieses Vorgehen zur Quantifizierung von thixotropen Eigenschaften ist aus zahlreichen Untersuchungen bereits bekannt [2],[6],[16],[20]. Anhand der Hystereseschleifen lässt sich die Fließgrenze zu Beginn der Messung bestimmen, sowie die dynamische Viskosität. Ebenso lässt sich der Strukturabbau der Zusammensetzungen durch die Bestimmung der Hystereseflächen quantifizieren. Zum anderen wird ein einfaches Stufenprofil für die Untersuchungen gewählt. Anhand einer singulären Stufe lässt sich ebenfalls der Strukturabbau über die Zeit ermitteln, indem die Fläche zwischen dem Momenten- bzw. dem Schubspannungsverlauf und einer parallel zur x-Achse und durch den Punkt, an dem der Gleichgewichtszustand erreicht wird, verlaufenden Geraden ermittelt wird.

2.4 Praxisrelevante Aspekte

Wie in [15] zutreffend festgestellt wurde, muss bei der Wahl des Messregimes die Belastungsgeschichte des Betons berücksichtigt werden. Da in dieser Arbeit, anders als in [3] oder [15], die zur Betrachtung stehenden Leime und Mörtel ausschließlich für die Verwendung von Betonen unter Rütteleinwirkung genutzt werden, empfiehlt es sich, die thixotropen Eigenschaften durch eine Quantifizierung des Strukturabbaus bei einer relativ hohen Scherbelastung zu bestimmen. Während der Verdichtung muss der Beton einerseits eine ausreichende Entlüftung gewährleisten. Andererseits darf während der Rütteleinwirkung die Fließgrenze und die Viskosität nicht soweit herabgesetzt werden, dass es zur Sedimentation der gröberen Gesteinskörnung kommt. Unter diesem Gesichtspunkt sind der Strukturabbau und damit der Rückgang der Fließgrenze und der Viskosität in einem definierten Zeitintervall in Abhängigkeit der Belastungsgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung. Aus diesen Überlegungen ergibt sich die im folgenden Kapitel beschriebene Konzeption der Versuche.

3 Konzeption der Versuche

Die rheologischen Untersuchungen werden an ausgewählten Bindemittelleimen durchgeführt, da diese im Gegensatz zu Mörteln eine geringere Heterogenität aufweisen. Bei der Verwendung von Mörteln kommt es während der Messung zum Sedimentieren der Gesteinskörnung, wodurch eine Messung unbrauchbar werden könnte. Die untersuchten Leime unterscheiden sich in Bezug auf ihre Mischungsstabilität. Hierzu wird eine Variation zwischen Zement und Zusatzstoff (Flugasche) vorgenommen. Hierbei dient der Zementgehalt des Bindemittelleims für die Benennung der Zusammensetzungen, wobei eine 10%ige Abstufung des Zementgehaltes von 100 % bis auf 70 % vorgenommen wird. Unter dem Gesichtspunkt der Vergleichbarkeit wird eine Konsistenz von 390±5 mm angestrebt. Die Konsistenz wird in diesem Fall ausschließlich durch Fließmittel gesteuert. Die rheologischen Eigenschaften des Leims werden am Viskomat NT ermittelt und ausschließlich dem Sedimentationsverhalten eines entsprechenden Mörtels gegenübergestellt. Für die Beurteilung der Sedimentationsstabilität werden durch Zugabe von Gesteinskörnung (0/2) Mörtel hergestellt, an denen Auswaschversuche durchgeführt werden. Die Mörtel werden dabei in Bezug auf ihre Sedimentationsstabilität unter Rütteleinwirkung charakterisiert und dazu mit unterschiedlichen Intensitäten gerüttelt, um einen Einfluss der Rüttelintensität auf den Strukturabbau bestimmen zu können. Somit können die rheologischen Eigenschaften als quantifizierbares Maß zur Beurteilung der Mischungsstabilität herangezogen werden.

4 Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der rheologischen Parameter wurden unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters die in der Abbildung 3 dargestellten Profile gewählt. Jeder Messung wurde eine Scherphase mit hoher Scherbelastung voran gestellt, in der ein Strukturbruch eingeleitet werden sollte. Im Anschluss daran folgte eine Pause von 60 sec. woraufhin bei unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten die Messung der rheologischen Eigenschaften vorgenommen werden konnte.

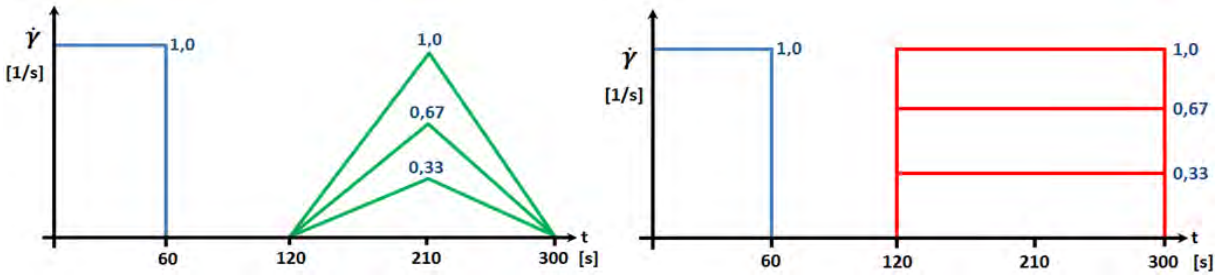


Abbildung 3: Messprofil zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften und zur Quantifizierung des Strukturabbaus in Abhängigkeit der Belastungsgeschwindigkeit: Hystereseschleife (links) und Stufenprofil (rechts).

Um den Einfluss der Rheologie der Leimphase auf die Stabilität der Mörtel herausstellen zu können wurde ein modifizierter Auswaschversuch durchgeführt. Die Stabilitätsuntersuchungen werden zu den gleichen Zeitpunkten nach Wasserzugabe durchgeführt wie die Messungen der rheologischen Untersuchungen. Außerdem werden unterschiedliche Rüttelintensitäten gewählt, die in gleicher Relation abgestuft wurden wie die Belastungsszenarien der rheologischen Untersuchungen. Dadurch können die Stabilitätsuntersuchungen mit den rheologischen Messungen verglichen werden und der Einfluss der dynamischen Belastung auf die Mischungsstabilität in Abhängigkeit des thixotropen Strukturabbaus herausgearbeitet werden.

5 Versuchsergebnisse

Zunächst wurden die Grundparameter relative Viskosität und relative Fließgrenze mit Hilfe des Bingham-Modells jeweils bei höchster Belastungsgeschwindigkeit ermittelt und in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Tabelle 1: Relative Viskosität und relative Fließgrenze der untersuchten Leime

Zusammensetzung	rel. Viskosität [Nmm*s]	rel. Fließgrenze [Nmm]
100	0,11	0,85
90	0,10	0,82
80	0,08	0,78
70	0,07	0,80

Es wird deutlich, dass die Leime entsprechend gleicher Konsistenz eine annähernd vergleichbare Fließgrenze aufweisen. Demgegenüber variiert die Viskosität in Abhängigkeit des Zementgehaltes. Je höher der Zementgehalt desto höher ist die relative Viskosität. Für die Darstellung der Ergebnisse zur Thixotropie dient der Strukturabbau während der Scherbelastung, hier als Strukturabbaurater bezeichnet. Die Strukturabbaurate ließ sich über zwei Methoden bestimmen. Im Fall der Hystereseschleife erfolgte dies durch die Bestimmung der Hystereseфläche zwischen dem auf- und dem absteigendem Ast der Fließkurve. Für das Stufenprofil wurde die Fläche bestimmt, die sich zwischen dem Momentenverlauf und einer horizontalen Asymptote befindet, welche als y-Achsenabschnitt das Moment beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes darstellt.

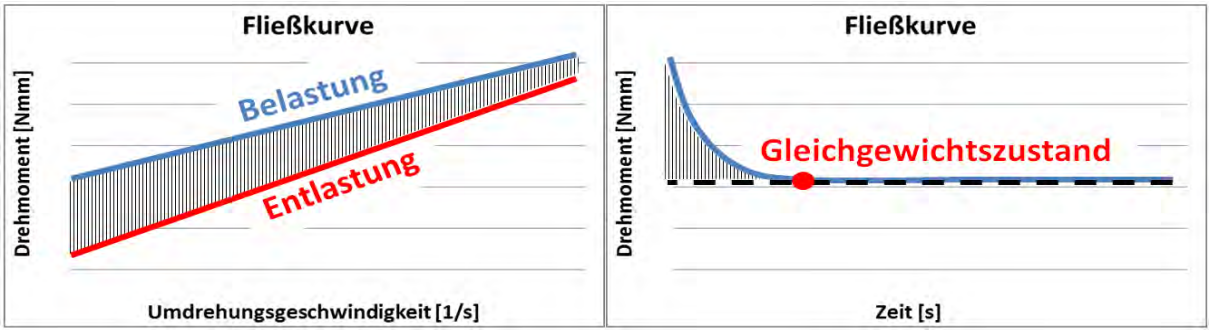


Abbildung 4: Grundprinzip zur Ermittlung der Strukturabbaurate für die verwendeten Profile: Hystereseschleife (links) und Stufenprofil (rechts).

Abbildung 4 veranschaulicht das Prinzip zur Quantifizierung der Strukturabbaurate der unterschiedlichen Methoden durch die Bestimmung des Flächeninhalts der gestrichelt dargestellten Flächen. In Abbildung 5 ist die so ermittelte Strukturabbaurate für die unterschiedlichen Zusammensetzungen und Belastungsszenarien dargestellt.

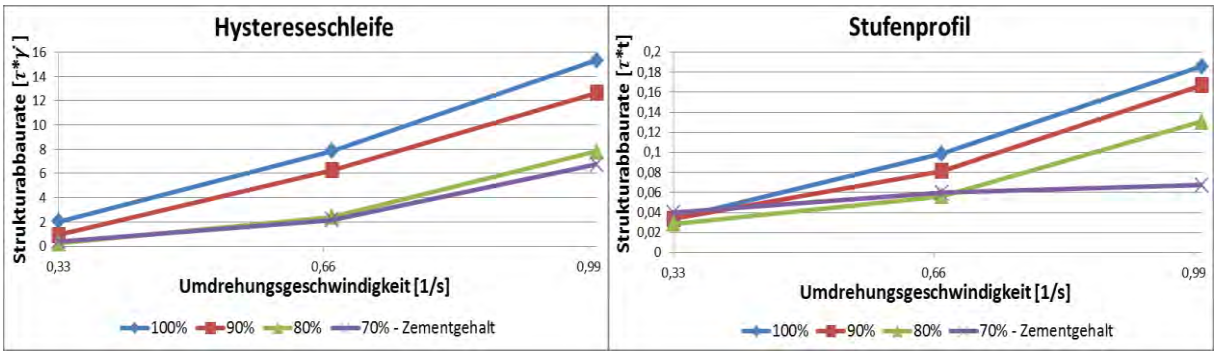


Abbildung 5: Versuchsergebnisse der ermittelten Strukturabbauraten in Abhängigkeit der Belastungsgeschwindigkeit und des Zementgehaltes.

Aufgetragen ist die Strukturabbaurate der jeweiligen Profile in Abhängigkeit der Belastungsgeschwindigkeit. Zunächst ist ersichtlich, dass beide Methoden den Strukturabbau qualitativ gut erfassen und die Ergebnisse tendenziell in guter Näherung übereinstimmen. Ebenso besteht zwischen der Strukturabbaurate und der Belastungsgeschwindigkeit kein eindeutiger linearer Zusammenhang. Zuletzt wird der Einfluss des Zementgehaltes auf die Strukturabbaurate deutlich. Je höher der Zementgehalt, desto höher ist der Strukturabbau in Abhängigkeit der Scherbelastung. Die Stabilitätsuntersuchungen, die mittels des Auswaschversuchs durchgeführt wurden, zeigen eine vergleichbare Charakteristik. In Abbildung 6 ist der Masseunterschied der Gesteinskörnung zwischen dem oberen und dem unteren Abschnitt für die Zusammensetzungen mit unterschiedlichem Zementgehalt in Abhängigkeit der Rüttelintensität dargestellt.

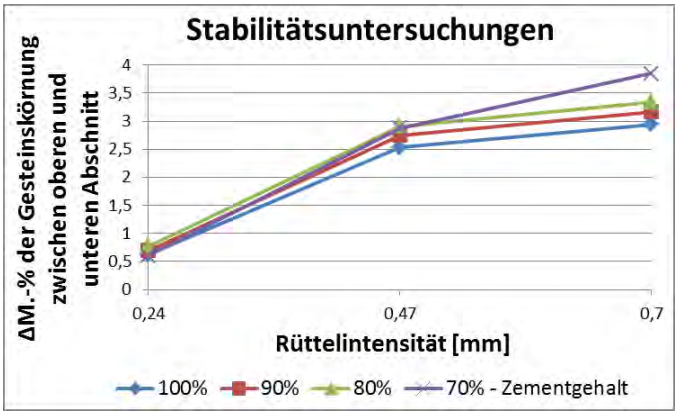


Abbildung 6: Versuchsergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen in Abhängigkeit der Rüttelintensität und des Zementgehalts.

Es ist ersichtlich, dass die Stabilität vom Zementgehalt der Zusammensetzung abhängt. Je höher der Zementgehalt, desto höher ist die Stabilität gegenüber einer Rütteleinwirkung. Weiterhin besteht zwischen der Rüttelintensität und dem gemessenen Stabilitätskriterium kein eindeutiger linearer Zusammenhang.

6 Versuchsauswertung

Die rheologischen Untersuchungen zeigen deutlich, dass der Zementgehalt eine maßgebende Einflussgröße für die Strukturabbaurate der Zusammensetzungen darstellt. Je höher der Zementgehalt, desto stärker wirken interpartikuläre Wechselwirkungen zwischen den Zementpartikeln und desto höher ist die innere Reibung, ausgedrückt durch die Viskosität. Der Zementgehalt wirkt sich sowohl auf den Strukturabbau des Leims als auch auf die Sedimentationsstabilität des Mörtels aus. Da sich bei besonders hohen Scherbelastungen die Fließgrenze sprunghaft dem Wert Null annähert und damit als Einflussgröße, zur Begründung für den Unterschied der Strukturabbauraten ausscheidet, erhält die Viskosität besondere Relevanz. Hierzu wurde folgende Modelvorstellung entwickelt, die in Abbildung 7 dargestellt ist.

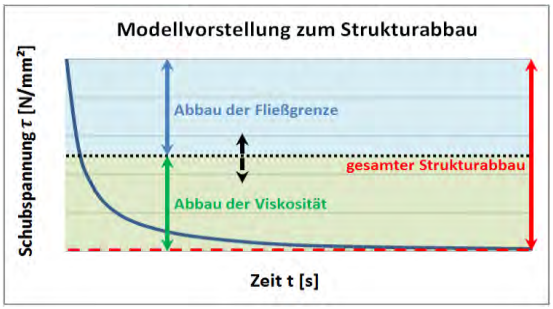


Abbildung 7: Modellvorstellung zum Strukturabbau

Abgebildet ist der qualitative Rückgang des gemessenen Drehmomentes über die Zeit. Dieser beschreibt den gesamten Strukturabbau einer Bindemittelleimzusammensetzung während einer Scherung und setzt sich aus den Anteilen aus dem Abbau der Fließgrenze und aus dem Anteil der abgebauten Viskosität zusammen, wobei natürlich keine klare Grenze zwischen den beiden Anteilen existiert. Wenn davon ausgegangen wird, dass bei gleicher Fließgrenze der Bindemittelleime der Einfluss der Rüttelenergie auf den Rückgang der Fließgrenze annähernd gleich ist, bestimmt ausschließlich die unterschiedliche Viskosität das Verhältnis zwischen den jeweiligen Anteilen. Je höher die Viskosität eines Bindemittelleimes, desto geringer ist der Einfluss der Fließgrenze auf den gesamten Strukturabbau. Je höher die Viskosität, desto höher ist demnach der Widerstand, mit dem der Leim dem sedimentierenden Gesteinskorn entgegenwirkt. Je länger eine hohe Viskosität aufrechterhalten werden kann, desto geringer ist die Sedimentationsneigung eines Mörtels unter Rütteleinwirkung. Dieser Zusammenhang wird auch bei Betrachtung der Strukturabbauraten deutlich. Die Zusammensetzungen mit den höchsten Zementgehalten und demnach mit hoher Viskosität zeigen einen deutlich höheren Strukturabbau in Abhängigkeit der Scherbelastung. Hier sind unter Anbetracht der Versuchsergebnisse maßgebend die interpartikulären Wechselwirkungen verantwortlich. Da durch die relativ kurzen Strukturaufbauphasen zwischen dem Strukturbruch und der eigentlichen Messung chemisch-mineralogische Reaktionen nur eingeschränkt wirken, beschreibt der Strukturabbau in diesem Fall das Auflösen von Agglomeraten und die Orientierung von anisotropen Partikeln in Fließrichtung. Hierdurch sinken die Widerstandskraft der anziehenden und damit strukturbildenden interpartikulären Wechselwirkungen und somit auch die Viskosität. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen und den Stabilitätsuntersuchungen macht deutlich, dass die Viskosität den Strukturabbau beeinflusst und dieser die Sedimentationsstabilität unter Rütteleinwirkung. Die Viskosität wird in diesem Fall maßgeblich über den Zementgehalt und damit über die interpartikulären Wechselwirkungen gesteuert.

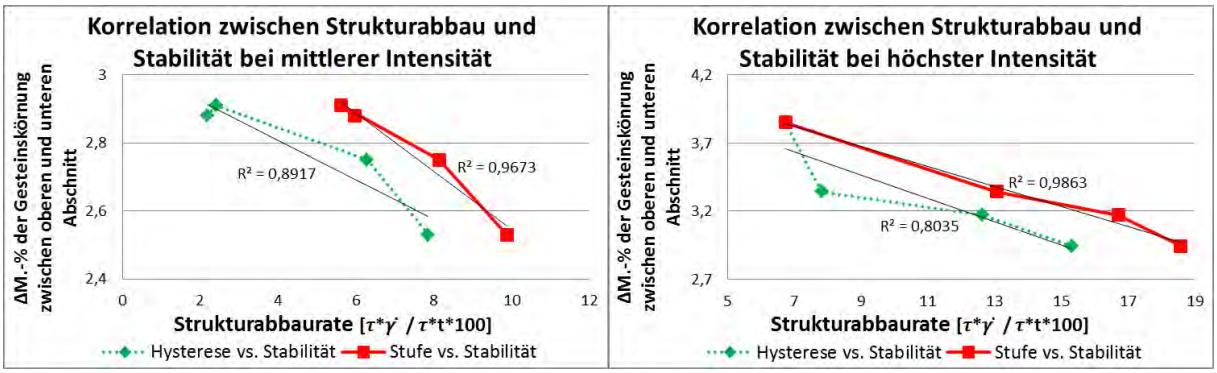


Abbildung 8: Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse: Korrelation zwischen der Strukturabbaurate der beiden Profile und der Stabilität

Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse aus den rheologischen Untersuchungen und den Stabilitätsuntersuchungen macht deutlich, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Strukturabbaurate und der Sedimentationsstabilität besteht. Abbildung 8 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Dargestellt sind die Strukturabbauraten der beiden Profile und die Sedimentationsneigung jeder Zusammensetzung in Abhängigkeit der mittleren und der höchsten Intensität (Schergeschwindigkeit/Rüttelintensität). Der Wert der Strukturabbaurate des Stufenprofils wurde zur besseren Skalierung mit dem Faktor 100 multipliziert. Es fällt auf, dass die Ergebnisse beider Methoden eine hohe Korrelation zu den Stabilitätsuntersuchungen aufweisen. Jedoch korrelieren die Ergebnisse des Stufenprofils mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0{,}967$ deutlich höher mit den Stabilitätsuntersuchungen als die Ergebnisse der Hysteresesschleife. Dies ist dadurch begründet, dass das Stufenprofil mit einem konstanten Energieeintrag die ebenfalls nahezu konstante Rütteleinwirkung besser widerspiegelt als die Hystereseschleife. Aus dieser Darstellung geht weiterhin hervor, dass die Ergebnisse zwischen den Zusammensetzungen sich umso mehr unterscheiden, je höher die Schergeschwindigkeit bzw. je höher die Rüttelintensität ist.

7 Schlussfolgerungen

Die Sedimentationsstabilität erfährt durch die Verwendung immer fließfähigeren Betonen immer größer werdende Relevanz. Hier stellen die Fließfähigkeit und die Stabilität konkurrierende Anforderungen dar. Besonders sensibel reagieren fließfähige Betone mit geringen Fließgrenzen auf Rütteleinwirkungen, da diese die Fließgrenze noch weiter herabsetzt und damit das Sedimentieren der Gesteinskörung begünstigen. Das Absinken der Gesteinskörnung kann in diesen Fällen nicht gänzlich verhindert werden. Jedoch kann dieser Prozess gebremst werden, um die Auswirkungen der Sedimentation zu begrenzen. Für den zeitlich limitierten Zustand der Rütteleinwirkung ist die Viskosität das entscheidende Kriterium und somit von besonderer Relevanz. In ausreichender Höhe sorgt sie für eine wirkungsvolle Maßnahme zur Begrenzung der Sedimentationsneigung unter zeitlich begrenzter Rütteleinwirkung. Das möglichst lange Aufrechterhalten einer bestimmten Viskosität kann die Sedimentationsneigung eines Mörtels oder Betons positiv beeinflussen und ihn damit vor den negativen Auswirkungen von Entmischungen und Sedimentationen bewahren. Die Viskosität wird von interpartikulären Wechselwirkungen gesteuert und kann durch die Wahl von Art und Menge der Ausgangsstoffe beeinflusst werden. Aus den hier durchgeführten Untersuchungen wird deutlich, dass der Zementgehalt die Viskosität und damit den Strukturabbau deutlich beeinflusst und somit auch die Sedimentationsstabilität. Die Strukturabbaurate einer Bindemittelzusammensetzung kann mit den hier dargestellten Methoden gut abgeschätzt werden. Um den Strukturabbau zu quantifizieren stellt das Stufenprofil die bessere Methode dar. Somit kann über entsprechende betontechnologische Strategien die Zusammensetzung eines Betons durch die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften der fließfähigen Phase optimiert werden.

8 Ausblick

Da bei der Verdichtung eines Betons unter Rütteleinwirkung eine ausreichende Entlüftung bei gleichzeitiger Begrenzung der Sedimentation und Entmischung gewährleistet werden muss, stellt hier die Strukturabbaurate, die stark mit der Viskosität korreliert, die maßgebende Größe dar. In weiterführenden Versuchen soll neben dem Einfluss des Strukturabbaus auf die Sedimentationsneigung auch der Einfluss auf die Entlüftungsneigung ermittelt werden. Weiterhin sollen neben den hier sehr ähnlich zusammengesetzten Leimen und Mörteln stark unterschiedliche Zusammensetzungen untersucht werden, die sich hinsichtlich des Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnisses aber auch in Bezug auf die Konsistenz deutlicher unterscheiden. Dadurch soll die Verallgemeinerbarkeit der Versuchsmethodik verifiziert werden.

9 Literatur

[1] Banfill, P.F.G.: Simultaneous measurement of hydration rate and rheology on cement pastes, London, 1992.
[2] Banfill, P.F.G.: Gheology of fresh cement and concrete, London, 2006.
[3] Billberg, P.: From Pressure Generated by Self-Compacting Concrete – Influence of Thixotropy and Structural Behaviour at Rest, Stockholm, 2006.
[4] Blask, O.: Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen, Dissertation Siegen, 2002.
[5] Eberhardt, A. et al.: Einige Aspekte zum Ansteifverhalten von Portlandzement, Weimar.
[6] Ferron, R.P.: Rheological method to evaluate structural buildup in self-consolidating concrete cement paste, 2007.
[7] Geisenhanslüke, C.: Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen, Kassel, 2009.
[8] Goldsmith, H.L., Manson S.G.: Microrheology of dispersions, New York, 1967.
[9] Göske, J. et al.: Ettringit- und Thaumasittreiben in Betonwerkstoffen – Analytische Betrachtung und Ursachenermittlung mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie, Beton- und Stahlbetonbau, Heft 5, 2007.
[10] Huss, A.: Mischungsentwurf und Fließeigenschaften von Selbstverdichtendem Beton (SVB) vom Mehlkorntyp unter Berücksichtigung der granulometrischen Eigenschaften der Gesteinskörnung, Dissertation, Stuttgart, 2010.
[11] Keck, H.-J.: Untersuchung des Fließverhaltens von Zementleim anhand rheologischer Messungen, Aachen, 1999.
[12] Krell, J.: Einfluss chemisch-mineralogischer Reaktionen des Zements auf das Ansteifverhalten von Zementleim und Beton, Düsseldorf, 1985.
[13] Kordts, S.: Herstellung und Steuerung der Verarbeitbarkeitseigenschaften selbstverdichtender Betone, Berlin, 2005.
[14] Locher, F.W.: Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung, 2000.
[15] Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone, München, 2013.
[16] Mewis, J. et al.: Thixotropy, USA, 2008.
[17] Müllauer, E.W.: Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton – Phasenneubildungen und Expansionsdrücke in Mörteln unter Na2SO4 Belastung, Dissertation, München, 2013.
[18] Powers, T.C.: The properties of fresh concrete, New York, 1968.
[19] Rößler, C.: Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement – Einfluss von Fließmittel, Alkalisulfaten und des Abbindereglers, Weimar, 2006.
[20] Roussel, N.: Steady and transient flow behavior of fresh cement paste, France, 2004.
[21] Roussel, N.: A thixotropy model for fresh fluid concretes – Theory, validation, and applications, France, 2006.
[22] Schramm, G.: Einführung in Rheologie und Rheometrie, Haake GmbH, 1981.
[23] Uchikawa, H. et al.: Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste, 1985.
[24] vom Berg, W.: Zum Fließverhalten von Zementleimsuspensionen, Aachen, 1982.
[25] Yang, M. et al.: Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension, 1997.

Kränkel, T., Lowke, D., Gehlen, G.

Entwicklung hochthixotroper Selbstverdichtender Betone zur Herstellung oberflächengeneigter Betonstrukturen

1. Problemstellung und Lösungsansatz

Aufgrund ihrer hervorragenden Fließfähigkeit und der Fähigkeit der Selbstentlüftung werden Selbstverdichtende Betone (SVB) in der Praxis häufig für die Herstellung geometrisch anspruchsvoller, meist hochbewehrter Bauteile eingesetzt. In der Regel geht mit den ausgeprägten Fließeigenschaften auch die Fähigkeit der Selbstnivellierung einher. Während diese Fähigkeit vor allem bei horizontalen Bauteilen von großem Vorteil ist, verhindert sie den Einsatz für die Herstellung von Bauteilen mit Oberflächenneigung in offener Bauweise (ohne Deckelschalung). Strukturen mit Oberflächenneigung, wie z.B. Brückenoberbauten oder Auffahrten in Parkhäusern, können bislang nicht zielsicher mit SVB hergestellt werden.
Der Beitrag beschäftigt sich mit Möglichkeiten der betontechnologischen Optimierung von SVB. Das Ziel ist es, SVB betontechnologisch zu modifizieren, dass mit ihnen die Herstellung oberflächengeneigter Betonstrukturen möglich wird. Die wesentliche Optimierungsmaßnahme stellt dabei die Steigerung der Thixotropie der SVB durch den Einsatz von Sichtsilikaten (Bentonit, Metakaolin) dar. Durch die Erhöhung der Thixotropie und den damit einhergehenden Strukturaufbau der ruhenden Leimphase, weisen hochthixotrope SVB bereits wenige Minuten nach dem Einbau in die Schalung eine hohe Formstabilität auf.
So wird es einerseits möglich, die für SVB charakteristische hohe Fließfähigkeit und Selbstentlüftung während des Betoneinbaus zu realisieren und andererseits, kurz nach dem Einbau, einen zügigen Zuwachs der Strukturstärke des ruhenden Betons und damit Formstabilität zu erreichen, was die Herstellung oberflächengeneigter Betonstrukturen ermöglicht.

2. Thixotropie

Thixotropie bezeichnet die Eigenschaft eines Fluides, mit fortschreitender Dauer einer Scherbelastung seine Strukturstärke zu verringern und während einer nachfolgenden Ruhephase innerhalb eines endlichen Zeitintervalls vollständig wieder aufzubauen, Abb.1, rechts [1]. Durch die Scherbelastung wird also ein Teil der Ruhestruktur zerstört, der nach Beendigung der Beanspruchung wiedergewonnen wird [2,3].
Bei zementbasierten Suspensionen ist der Strukturaufbau in der ungestörten Matrix in erster Linie auf die zeitlich zunehmende Verflockung der mehlfeinen Partikel untereinander zurückzuführen. Während einer Scherbeanspruchung kann es zur Redispergierung der Partikel kommen. Werden zudem Schichtsilikate (Tonminerale) eingesetzt, kann dies zur Steigerung des thixotropen Strukturaufbaus führen. In den Untersuchungen wurde die thixotrope Wirkung eines Metakaolins sowie eines Betonits determiniert. Metakaolin besitzt einen zweischichtigen Aufbau (Tetraederschicht-Oktaederschicht), Bentonit besteht hauptsächlich aus Montmorillonit, welcher eine Dreischicht-Struktur (Tetraederschicht-Oktaederzwischenschicht-Tetraederschicht) aufweist. Bei beiden sind die Schichten nicht starr miteinander verbunden, sondern können durch reversible Einlagerung von Wasser aufquellen, sowie das Wasser unter einer Scherbeanspruchung wieder abgeben, was deren thixotropen Effekt erklärt.
Aufgrund der thixotropen Eigenschaften muss in zementösen Suspensionen zwischen der statischen und der dynamischen Fließgrenze unterschieden werden [3,4,5]. Die statische Fließgrenze τ_{0S} kennzeichnet die Scherspannung, die überwunden werden muss, um die ruhende Struktur in Bewegung zu versetzen. Die dynamische Fließ-

grenze τ_{0D} entspricht der Scherspannung, die mindestens zur Aufrechterhaltung des Fließvorgangs eines bereits fließenden Fluides notwendig ist bzw. die Scherspannung, die notwendig ist, um ein nur kurzzeitig in Ruhe verbliebenes Fluid, in Bewegung zu versetzen. Die statische Fließgrenze ist höher als die dynamische Fließgrenze, da zunächst die gesamte Ruhestruktur überwunden werden muss, Abb.1, links, während bei der dynamischen Fließgrenze ein Teil der Ruhestruktur bereits zerstört ist. Die Höhe der statischen Fließgrenze ist vom Zeitpunkt des letzten vollständigen Strukturbruchs abhängig. Mit zunehmender Zeit schreitet der Aufbau der Ruhestruktur kontinuierlich bis zu einem Maximum fort, vgl. [3]. Unmittelbar nach dem Strukturbruch entspricht die statische Fließgrenze gerade der dynamischen Fließgrenze. Durch eine Bewertung der statischen Fließgrenze über die Zeit wird schließlich eine Aussage über die Thixotropie möglich.

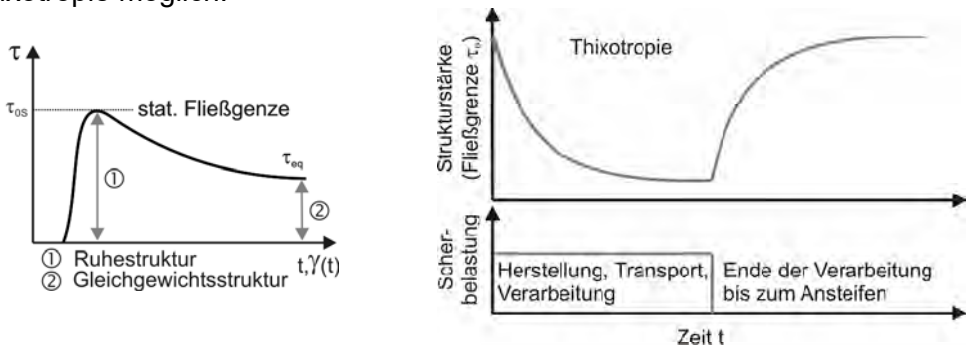


Abb.1: Entwicklung der Scherspannung τ_0 bei konstanter, sehr geringer Scherrate und statische Fließgrenze τ_{0S} (links) sowie Entwicklung der Strukturstärke von Beton mit und ohne Scher (rechts) [6]

Zur Gewährleistung der Fließeigenschaften und der Fähigkeit der Selbstentlüftung benötigen SVB einerseits eine niedrige Fließgrenze während des Einbauprozesses. Im Gegensatz dazu ist eine möglichst hohe Fließgrenze erforderlich, um nach dem Einbau des Betons Formstabilität und damit die Herstellung oberflächengeneigter Strukturen zu ermöglichen.
Um diese gegensätzlichen Anforderungen an die Fließgrenze der SVB in Einklang zu bringen, kann die Thixotropie genutzt werden. Während des Betoniervorgangs kann bei ausgeprägten thixotropen Eigenschaften die Fließgrenze sehr niedrig sein, um die erforderlichen Verarbeitungseigenschaften und die Selbstentlüftung zu gewährleisten, Abb.1 rechts. In der Ruhephase erfolgt dann ein rascher Anstieg der Fließgrenze, was die Herstellung oberflächengeneigter Strukturen ermöglicht.

3. Ausgangsstoffe und Rezepturen

Die Untersuchungen erfolgten zunächst an einer Referenzrezeptur (REF) unter Verwendung eines Portlandzementes CEM I 42,5 N, eines Kalksteinmehles (V_{CEM} /V_{KSM} = 50/50), eines Natursandes 0/4 mm sowie eines Kieses 4/16 mm, Tab.1. Der Volumenanteil von Wasser zu Mehlkorn betrug V_w/V_b = 1,0. Dies entspricht einem Wasserzementwert von *w/z* = 0,65. Die Fließfähigkeit der Rezeptur wurde mit einem Fließmittel auf Polycarboxylat-Ether-Basis (PCE) gesteuert.
Anschließend erfolgten Untersuchungen zum Einfluss eines Metakaolins (MK) bzw. eines mittels Na^+-Ionen alkalisch aktivierten Calciumbentonit (B) als Betonzusatzstoff auf die Thixotropie. Dazu wurden der Referenzmischung 7,5 kg/m³ (7.5 B) bzw. 30,0 kg/m³ (30.0 B) des Bentonits oder des Metakaolins (7.5 MK; 30.0 MK) zugegeben, Tab.1. Die Zugabe erfolgte durch einen volumengleichen Austausch des Sandes und Kieses bei gleichbleibender Sieblinie der Gesteinskörnung sowie gleichbleibender sonstiger Leimzusammensetzung.

Tab.1: Mischungszusammensetzung des Referenzbetons

	REF	7.5 MK	30.0 MK	7.5 B	30.0 B
CEM I 42,5 N [kg/m³]	290	290	290	290	290
Kalksteinmehl [kg/m³]	254	254	254	254	254
Metakaolin [kg/m³]	0	7,5	30	0	0
Bentonit [kg/m³]	0	0	0	7,5	30
Fließmittel [kg/m³]	2,2	2,3	2,6	4,6	18,3
Wasser [kg/m³]	186,7	186,6	186,4	185,1	176,3
Sand 0/4* [kg/m³]	654	651	642	651	642
Kies 4/16 [kg/m³]	988	983	970	983	970

* Für die Untersuchungen am Mörtel wurde der Sand auf eine maximale Korngröße von 2 mm gesiebt.

4. Versuchsprogramm

4.1 Mörtel

Zunächst wurden Untersuchungen an betonäquivalenten Mörteln der in Tab.1 dargestellten Selbstverdichtenden Betone durchgeführt.
Für die Herstellung der Mörtel wurden das Wasser und das Fließmittel in den Mischbehälter eines Mischers nach [7] eingewogen. Anschließend wurde der Mischvorgang gestartet, Zement, Kalksteinmehl, ggf. Bentonit oder Metakaolin und Sand zugegeben und für 4 Minuten gemischt (0,0–4,0 min). Nach einer Ruheperiode von 3 Minuten (4,0–7,0 min) wurden die Mörtel nochmals für 30 Sekunden (7,0–7,5 min) aufgemischt.
Nach Beendigung des Mischvorgangs wurde ein Teil jedes Mörtels in einen Hägermann-Konus gefüllt und ein erstes Ausbreitfließmaß a_8 (8,0 min) der frisch gescherten Matrix bestimmt. Zur Quantifizierung des irreversiblen Strukturaufbaus wurden die Mörtel nach weiteren 8 Minuten nochmals für 30 Sekunden aufgemischt und ein zweites Ausbreitfließmaß a_{16} (16,0 min) ermittelt.

Abb.2: Flügelmesszelle zur Bestimmung der statischen Fließgrenze τ_{0S} (Fa. Schleibinger)

Zur Quantifizierung des thixotropen Strukturaufbaus der Mörtel in der Ruhephase wurden rotationsrheometrische Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein Teil jedes Mörtels in einen Rheometertopf gefüllt und in diesem mit einem Rührwerkzeug erneut für 30 Sekunden aufgemischt, um einen Strukturbruch in der Mörtelmatrix zu erzeugen (9,5–10,0 min) und deren Strukturstärke auf ein Minimum zu reduzieren. Im Anschluss daran (10,0–12,5 min) erfolgten Messungen mit einer Flügelmesszelle nach Abb. 2 (D/H = 40/60 mm, 6 Flügel), um die zeitliche Entwicklung der statischen Fließgrenze τ_{0S} der Mörtel als Maß für den Aufbau der Ruhestruktur zu bestimmen. Die Mörtel wurden 30, 60, 120 sowie 150 Sekunden nach Messbeginn für jeweils 18 Sekunden mit einer Scherrate $\dot{\gamma}$ von 0,03 s^{-1} beaufschlagt und die Scherspannung bestimmt. Unter Berücksichtigung der lediglich sehr geringen Scherrate ist davon auszugehen, dass die in jedem Messintervall ermittelte maximale Scherspannung der statischen Fließgrenze des Mörtels entspricht, vgl. Abb.1 links.

4.2 Beton

Die Auswahl der Betone erfolgte auf der Basis der, hinsichtlich eines ausgeprägten Strukturaufbaus, vielversprechendsten Mörtel. Neben der Referenzrezeptur (Tab.1, REF) erfolgten die Untersuchungen an den Betonen mit 7,5 kg/m³ Metakaolin (Tab.1, 7.5 MK) bzw. Bentonit (Tab.1, 7.5 B).
Für die Herstellung wurden alle trockenen Ausgangsstoffe in den Mischbehälter eines Laborzwangsmischers gegeben und für 30 Sekunden trocken gemischt. Innerhalb

weiterer 30 Sekunden (0,0–0,5 min) werden das Wasser und das Fließmittel zugegeben und für 3,5 Minuten gemischt (0,5–4,0 min). Nach einer Ruheperiode von 4,5 Minuten (4,0–8,5 min) wurden die Betone nochmals für 30 Sekunden (8,5–9,0 min) aufgemischt.
Neun Minuten nach der Wasserzugabe wurde ein Setztrichter (9,0–9,5 min) eines 4C-Rheometers gefüllt. Das 4C-Rheometer ermöglicht die Ermittlung der dynamischen Fließgrenze während eines automatisierten Setzfließversuchs mittels digitaler Bildanalyse der Fließbewegung des Betons. Der Setztrichter wurde 30 Sekunden nach dem Füllen (10,0 min) gehoben und das Setzfließmaß d sowie die dynamische Fließgrenze τ_{0D} der gescherten Betone ermittelt. Dieser Vorgang wurde im Abstand von je 10 Minuten (REF: 20 min) wiederholt, um eine Information über den zeitlichen Verarbeitbarkeitsverlust zu erhalten.
Für die Versuche zur Herstellung oberflächengeneigter Strukturen („Steigungsversuch“) wurden die Betone nochmals für 30 Sekunden (14,5–15,0 min) aufgemischt, eine Modellschalung (L/B/H = 50/50/50 cm) bis zur halben Schalungshöhe gefüllt (15,0–15,5 min) und der Beton in der Schalung nivelliert. Nach einer Ruhezeit von 10 Minuten wurde ein erster Steigungsversuch (25,0 min) durchgeführt. Dazu wurde versucht, mit dem in der Modellschalung befindlichen Beton mithilfe einer Glättkelle eine einseitige Oberflächenneigung (Steigung α) herzustellen. Der Steigungsversuch wurde im Abstand von je 10 Minuten wiederholt, bis mit dem Beton eine Steigung α von wenigstens 15 % eingestellt werden konnte.
Zur Prüfung der selbstverdichtenden Eigenschaften wurden die Betone 20 Minuten nach der Wasserzugabe sowie 5 Minuten nach Beendigung des letzten Steigungsversuchs nochmals für 30 Sekunden aufgemischt, über eine um 20° geneigte, 1 m lange Rutsche ohne externe Verdichtung in einen LP-Topf gefüllt und der Luftgehalt der Probe bestimmt.

5. Ergebnisse und Diskussion
5.1 Mörtel

Die Mörtelversuche hatten das Ziel, die Verarbeitbarkeit der Rezepturen während der Scherung (vgl. Abb.1 rechts: Herstellung, Transport, Verarbeitung) sowie den reversiblen (Thixotropie) zeitlichen Strukturaufbau in der nachfolgenden Ruhephase (vgl. Abb.1 rechts: Zeit nach dem Einbau des Betons) als auch den irreversiblen Strukturaufbau (Verarbeitbarkeitsverlust durch Ansteifen) zu quantifizieren.
Alle Mörtel wiesen eine vergleichbare initiale Fließfähigkeit auf. Acht Minuten nach der Wasserzugabe betrug deren Ausbreitfließmaß a_8 = 260 ± 3 mm, Abb.3, links. Dies wird durch die rheometrischen Untersuchungen bestätigt. So besaßen alle Mörtel unmittelbar nach dem Strukturbruch (t_R = 0 s) eine berechnete statische Fließgrenze von $\tau_{0S(0)}$ = 16 ± 3 Pa, Abb.3 rechts. Dabei gilt, dass die statische Fließgrenze τ_{0S} unmittelbar nach dem Strukturbruch gerade der dynamischen Fließgrenze τ_{0D} entspricht, welche wiederum direkt mit dem Ausbreitfließmaß a korreliert. Die Berechnung der statischen Fließgrenzen zum Zeitpunkt t_R = 0 s erfolgte mittels linearer Extrapolation der statischen Fließgrenzen bei t_R = 30, 120 sowie 150 s.
Hinsichtlich des thixotropen Strukturaufbaus der Mörtel in der Ruhephase ergaben die rheometrischen Untersuchungen für die Referenzmischung (REF) die geringsten Werte. So stieg die statische Fließgrenze innerhalb von 150 s nach dem Strukturbruch auf lediglich 95 Pa, Abb.3, rechts. Dies entspricht einem thixotropen Strukturaufbau von A_{thix} = 0,5 Pa/s, Tab.2. Der Thixotropie-Wert A_{thix} wurde dabei als die lineare Interpolierende der statischen Fließgrenzen zwischen t_R = 30 s und 150 s ermittelt.
Die Verwendung von Metakaolin als Betonzusatzstoff führte zu einer leichten Steigerung der Thixotropie. So konnte der Thixotropie-Wert durch die Zugabe von 7,5 kg/m³ (7.5 MK) auf A_{thix} = 0,6 Pa/s, durch die Zugabe von 30 kg/m³ (30.0 MK) auf A_{thix} = 0,7 Pa/s erhöht werden, Tab.2.

Tab.2: Ausbreitfließmaße, stat. Fließgrenzen und thixotroper Strukturaufbau der Mörtel

		REF	7.5 MK	30.0 MK	7.5 B	30.0 B
Zeit nach Wasserzugabe [min]		**Ausbreitfließmaß *a* [mm]**				
8	$a_{(8)}$	261	263	263	258	257
16	$a_{(16)}$	249	243	236	200	230
Zeit nach Strukturbruch t_R [s]		**Statische Fließgrenze τ_{0S} [Pa]**				
30	$\tau_{0S(30)}$	31	30	36	49	54
60	$\tau_{0S(60)}$	45	49	56	86	90
120	$\tau_{0S(120)}$	79	85	97	140	150
150	$\tau_{0S(150)}$	95	102	119	182	199
Zeit nach Strukturbruch t_R [s]		**Thixotropie-Wert A_{thix} [Pa/s]**				
30 - 150	$A_{thix(30\text{-}150)}$	0,5	0,6	0,7	1,1	1,2

Der Einsatz von Bentonit besaß einen stärker ausgeprägten Effekt auf den thixotropen Strukturaufbau. Hier zeigt sich die Fähigkeit des im Bentonit hauptsächlich (~ 80 M.-%) enthaltenen Dreischicht-Tonminerals Montmorillonit, Wasser in seinen Zwischenschichten reversibel einzulagern, was zum Aufbau der Ruhestruktur führt. Bereits die Zugabe von 7,5 kg/m³ (7.5 B) führte dabei zu einer Erhöhung der statischen Fließgrenze um eine Zehnerpotenz innerhalb von 150 s, Abb.3, rechts. Dies entspricht einem thixotropen Strukturaufbau von A_{thix} = 1,1 Pa/s, Tab.2. Die Steigerung des Bentonitgehalts auf 30 kg/m³ (30.0 B) bewirkte demgegenüber lediglich einen marginalen weiteren Thixotropiezuwachs, der Thixotropie-Wert erhöhte sich auf A_{thix} = 1,2 Pa/s. Dies liegt an dem bei der Rezeptur 30.0 B überproportional gesteigerten Fließmittelbedarf zur Erlangung des gewünschten initialen Ausbreitfließmaßes von a_8 ~ 260 mm, vgl. Tab.1. Der hohe Fließmittelgehalt der Mischung wirkt dem thixotropen Strukturaufbau entgegen.

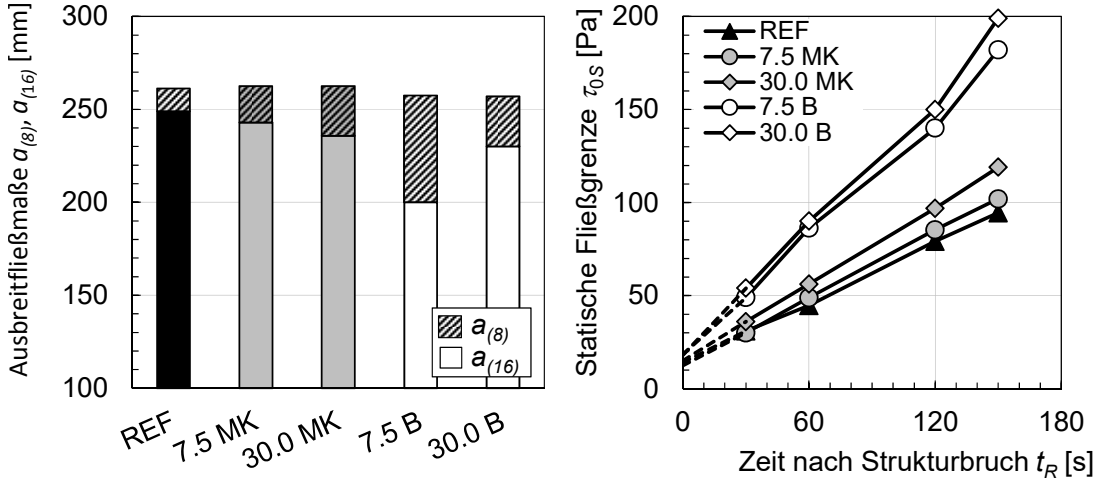


Abb.3: Zeitliche Entwicklung des Ausbreitfließmaßes der frisch gescherten Mörtel als Maß für die initiale Fließfähigkeit und den irreversiblen Strukturaufbau (links) sowie der statischen Fließgrenze der Mörtel in Ruhe als Maß für den reversiblen thixotropen Strukturaufbau (rechts)

Zur Quantifizierung des irreversiblen Strukturaufbaus dient der Rückgang des Ausbreitfließmaßes der frisch gescherten Mörtel zwischen der 8. und der 16. Minute, $\Delta a = a_{(16)} - a_{(8)}$. Je größer der Rückgang Δa *ist*, desto ausgeprägter ist auch der Strukturaufbau des jeweiligen Mörtels. Abb.3, links stellt die Ausbreitfließmaße der Mörtelrezepturen dar. Die Referenzmischung (REF) besaß mit einen Rückgang von Δa = 12 mm lediglich einen gering ausgeprägten irreversiblen Strukturaufbau.

Die beiden Mischungen mit Metakaolin wiesen dagegen mit einem Rückgang von $\Delta a(7.5\ MK)$ = 20 mm bzw. $\Delta a(30.0\ MK)$ = 27 mm einen erhöhten Strukturaufbau auf. Dies ist auf die, im Vergleich zur Referenzmischung, gesteigerte spezifische Oberfläche der Feststoffe des Mörtels zurückzuführen, welche sich aus dem Austausch des groben Sandes durch das feine Metakaolin ergibt. Während Metakaolin (trocken) eine spezifische Oberfläche (BET) von bis zu 10 m²/g besitzt, weist Sand lediglich wenige cm²/g auf. Bei der Herstellung der Mörtel müssen die Oberflächen der Feststoffe benetzt werden, was einen Teil des Anmachwassers erfordert. Je größer die Oberfläche der Feststoffe ist, desto mehr Anmachwasser wird zur Benetzung benötigt und steht folglich nicht mehr für die Verarbeitbarkeitseigenschaften des Mörtels zur Verfügung. Neben dem gesteigerten Fließmittelbedarf zur Einstellung des initialen Ausbreitfließmaßes sind auch ein verstärkter zeitlicher Rückgang des Ausbreitfließmaßes und damit ein erhöhter irreversibler Strukturaufbau die Folge.
Der Einsatz von 7,5 kg/m³ Bentonit (7.5 B) führte zu einer signifikanten Steigerung des irreversiblen Strukturaufbaus. Der Rückgang betrug Δa = 58 mm, Abb.3, links. Auch hier kann die große spezifische Oberfläche des Bentonit als Grund angeführt werden. Bentonit besitzt (trocken) eine spez. Oberfläche BET > 50 m²/g, was neben dem gesteigerten Fließmittelbedarf der Mischung (Tab.1) insbesondere den ausgeprägten irreversiblen Strukturanstieg erklärt. Bei der Mischung mit 30,0 kg/m³ Bentonit (30.0 B) kam es demgegenüber zu keinem solch ausgeprägten Strukturaufbau. Der Rückgang des Ausbreitfließmaßes lag mit Δa = 27 mm signifikant unter der Mischung 7.5 B. Wie schon beim thixotropen Strukturaufbau kann auch in dem Fall der überproportionale Fließmittelgehalt der Mischung 30.0 B als Grund für den verringerten Strukturaufbau angeführt werden, Tab.1.

5.2 Betone

Abb.4 stellt die zeitliche Entwicklung der in den rheometrischen Messungen bestimmten Setzfließmaße d (links) sowie der zugehörigen dynamischen Fließgrenzen τ_{0D} (rechts) der Betone dar. Ausgehend von einer vergleichbaren anfänglichen Fließfähigkeit ($d_{(10)}$ = 690 ± 10 mm; $\tau_{0D(10)}$ = 20 ± 2 Pa) kommt es mit fortschreitender Zeitdauer nach der Wasserzugabe bei allen drei Betonen zu einer Reduktion der Verarbeitbarkeit. Diese ist durch einen zeitvarianten Rückgang des Setzfließmaßes $d_{(t)}$ sowie einen Anstieg der zugehörigen dynamischen Fließgrenze $\tau_{0D(t)}$ gekennzeichnet, Abb.4.

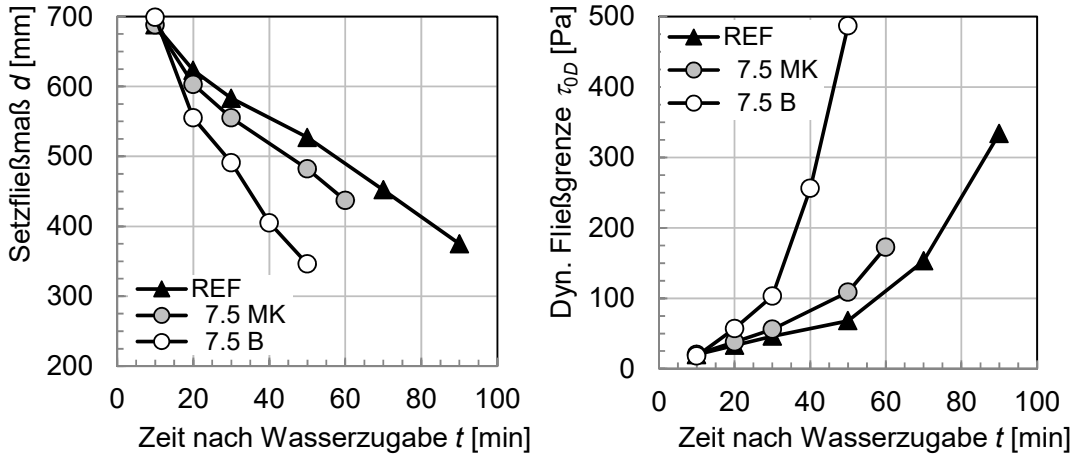


Abb.4: Zeitliche Entwicklung des Setzfließmaßes (links) sowie der dynamischen Fließgrenze (rechts) der frisch gescherten Betone als Maß für deren zeitlichen Verarbeitbarkeitsverlust

Im Vergleich zur Referenzmischung (REF) ist der Verarbeitbarkeitsverlust bei der Verwendung von Metakaolin (7.5 MK) geringfügig sowie bei der Verwendung von

Bentonit (7.5 B) signifikant stärker ausgeprägt. Aufbauend auf die Erfahrungen aus den Mörtelversuchen ist dieses zeitliche Ansteifen der Betone erwartungsgemäß. Es kann der Wirkung der gesteigerten spezifischen Oberfläche der Feststoffe der Betone mit den Schichtsilikaten zugerechnet werden.
Abb.5 zeigt die im Steigungsversuch ermittelte maximal einstellbare Steigung der Oberflächen der Betone in Abhängigkeit der Zeitdauer nach der Wasserzugabe bzw. der Zeitdauer nach dem Einfüllen der Betone in die Modellschalung.
Bei der Referenzmischung (REF) konnte erstmals 40 min nach dem Füllen der Modellschalung (55 min nach der Wasserzugabe) eine Steigung ($\alpha_{(55)}$ = 2°) eingestellt werden, Abb.5. Der weitere zeitliche Zuwachs der maximal einstellbaren Steigung war lediglich gering ausgeprägt. So betrug die maximale Steigung 60 min nach dem Füllen der Schalung nur $\alpha_{(75)}$ = 4°. Anschließend kam es zu einem signifikanten Anstieg der maximal einstellbaren Steigung. 70 min nach dem Füllen der Schalung wurde eine Steigung von $\alpha_{(85)}$ = 16° erreicht und der Versuch beendet.
Die Mischung mit Metakaolin (7.5 MK) erwies sich dagegen als geeigneter, eine oberflächengeneigte Betonstruktur herzustellen. So wurde bereits 10 min nach dem Füllen der Modellschalung eine Steigung von $\alpha_{(25)}$ = 2° erreicht. Wie schon bei der Referenzmischung erfolgte auch bei 7.5 MK zunächst ein geringer, jedoch bereits ab 30 min nach dem Füllen der Schalung ein ausgeprägter zeitlicher Zuwachs der maximal einstellbaren Steigung. So konnte 40 min nach dem Füllen der Schalung zielsicher eine Steigung von $\alpha_{(55)}$ = 20° eingestellt werden. Die, im Vergleich zur Referenzmischung, verbesserte Eignung der Mischung 7.5 MK hinsichtlich der Herstellbarkeit einer oberflächengeneigten Betonstruktur ist in erster Linie auf den stärker ausgeprägten irreversiblen Strukturaufbau (zeitabhängiger Verarbeitbarkeitsverlust) zurückzuführen, vgl. Abb.4. Die in den Mörtelversuchen bestimmte erhöhte Thixotropie der Mischung 7.5 MK wirkte sich demgegenüber aufgrund ihrer lediglich geringen Ausprägung (Abb.3, rechts) nicht signifikant positiv aus.

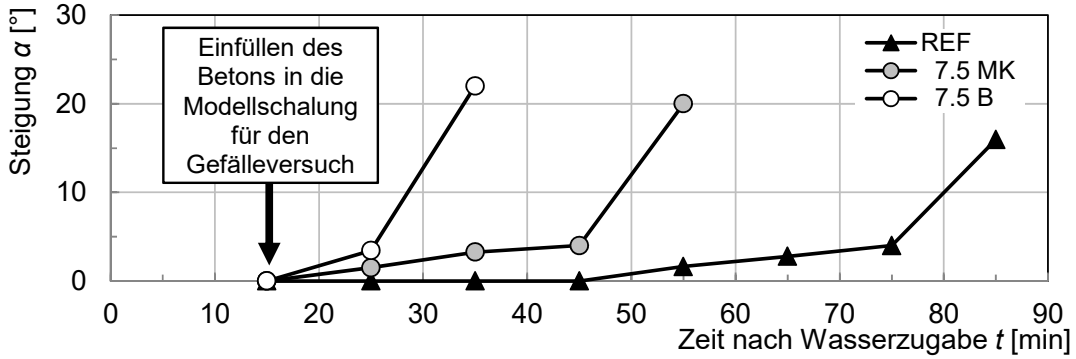


Abb.5: Zeitliche Entwicklung der maximal einstellbaren Steigung der Betone

Zur Herstellung einer oberflächengeneigten Betonstruktur zeigte die Mischung mit Bentonit (7.5 B) die beste Eignung. Bereits 10 min nach dem Füllen der Modellschalung wurde mit dieser Mischung eine Steigung von $\alpha_{(25)}$ = 3° erreicht. Im Gegensatz zu den Mischungen REF und 7.5 MK kam es im weiteren Versuchsverlauf direkt zu einer progressiven Zunahme der maximal einstellbaren Oberflächenneigung, sodass bereits nach weiteren 10 min zielsicher eine Steigung von $\alpha_{(35)}$ = 22° eingestellt werden konnte. Die gute Eignung der Mischung 7.5 B zur Herstellung einer oberflächengeneigten Betonstruktur hat zwei Gründe. Einerseits wirkte sich deren ausgeprägter irreversibler Strukturaufbau (vgl. Abb.4) förderlich auf die maximal einstellbare Steigung aus. Darüber hinaus besaß die Mischung 7.5 B aufgrund der thixotropen Wirkung des im Bentonit enthaltenen Montmorillonit einen ausgeprägten reversiblen Strukturaufbau, Abb.3, rechts. Folglich entwickelte der Beton innerhalb

kurzer Zeit nach dem Füllen der Schalung eine Ruhestruktur, was die zügig Einstellung einer oberflächengeneigten Betonstruktur weiter begünstigt.
Zur Sicherstellung der selbstverdichtenden Eigenschaften wurde Luftgehalt der Betone 20 Minuten nach der Wasserzugabe und jeweils 5 Minuten nach Beendigung des letzten Steigungsversuchs bestimmt, Tab.3. Alle Betone besaßen sowohl vor als auch nach dem Steigungsversuch selbstverdichtende Eigenschaften, was die Frischbeton-luftgehalte von maximal 3,1 % bestätigten. Die LP-Gehalte der Betone unterschieden sich dabei nur unwesentlich, ein Einfluss der Schichtsilikate auf das Entlüftungs-verhalten war nicht erkennbar.

Tab.3: Frischbetonluftgehalte der Betone vor und nach dem Steigungsversuch

		REF	**7.5 MK**	**7.5 B**
Zeit nach Wasserzugabe [min]		**Luftgehalt *LP [Vol.-%]***		
20	$LP_{(20)}$	1,5	2,0	2,4
40	$LP_{(40)}$	-	-	3,1
60	$LP_{(60)}$	-	2,5	-
90	$LP_{(90)}$	2,6	-	-

6. Zusammenfassung

Der Beitrag beschäftigt sich mit der betontechnologischen Optimierung eines selbstverdichtenden Betons. Das Ziel war es, die Herstellung oberflächengeneigter Betonstrukturen unter Beibehaltung der selbstverdichtenden Eigenschaften zu ermöglichen. Um dies zu erreichen, wurden dem SVB Sichtsilikate (Bentonit, Metakaolin) zugegeben. Dies führte einerseits zu einer gesteigerten Thixotropie der Betone und andererseits zu einem Anstieg des irreversiblen Strukturaufbaus. Beide Effekte begünstigen den zügigen Zuwachs der Strukturstärke des ruhenden Betons, damit das Erreichen von Formstabilität und folglich das Einstellen einer Oberflächenneigung. Insbesondere die Verwendung des Bentonit führte hierbei zum Erfolg. So wurde ein Beton entwickelt, welcher eine hohe Fließfähigkeit und Selbstentlüftung während des Betoneinbaus aufwies, im Gegenzug dazu jedoch bereits 20 Minuten nach dem Einbau in die Schalung eine solch hohe Formstabilität aufwies, dass die Herstellung einer oberflächengeneigten Betonstruktur mit einer Steigung von über 20° realisiert werden konnte.

Literatur

[1] Mezger, T. (2000). Das Rheologie Handbuch. Vincentz-Verlag, Hannover.
[2] Roussel, N. (2005). Cem Con Res., vol.35, n.9, pp.1656-1664
[3] Roussel, N. (2006). Cem Con Res., vol.36, n.10, pp.1797–1806
[4] Billberg, P. (2005). In: SCC 2005, Proc. of the 4th Int. Rilem Symposium on SCC. Hanley Wood Publication, Addison, pp.583-589
[5] Orvalez, G.; Roussel, N. (2007), In: SCC 2007, Proc. of the 5th Int. Rilem Symposium on SCC, Rilem Publications, Bagneux, pp.285-290
[6] Lowke, D., Kränkel, T., Gehlen, C., & Schießl, P. (2010). Effect of cement on superplasticizer adsorption, yield stress, thixotropy and segregation resistance. In Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete (pp. 91-101). Springer Netherlands
[7] DIN, E. 196-1: 2005-05: Prüfverfahren von Zement.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. T. Kränkel, TU München, Centrum Baustoffe und Materialprüfung (cbm), München, thomas.kraenkel@tum.de

Farid Van Der Vurst, Steffen Grünewald, and Geert De Schutter

The Positive and Negative Influences of VMA's on the Robustness of Fresh Self-Compacting Concrete

Abstract

Over time, several mix design methods have been developed to obtain a self-compacting concrete (SCC) with suitable fresh and hardened concrete properties. The very fluid concrete with no need for external compaction is achieved by using a higher powder content and the use of chemical admixtures. Segregation and bleeding are prevented by either an appropriate yield stress, a high plastic viscosity, or intermediate values of both (assuming the Bingham model). To avoid rejection of batches, it is important for an SCC to have a sufficient robustness: the ability to withstand small variations in the mix proportions, material properties, and methods of casting. This experimental study examined the effect of two VMA's with different working mechanisms on the robustness of SCC mixtures. The influence of attapulgite clay, diutan gum, and no VMA addition on the robustness of the slump flow, V-funnel time, sieve stability, and rheological parameters of a SCC mixture stabilized by a relatively high yield stress and a SCC mixture stabilized by a high plastic viscosity is studied in this experimental program.

1. Introduction

1.1. Self-compacting concrete (SCC)

Self-compacting concrete, also referred to as self-consolidating concrete or SCC, is a highly flowable type of concrete not requiring any external compaction. A high powder content and the use of chemical admixtures in this type of concrete allow the air bubbles to escape under the weight of the fresh concrete after casting. Eliminating the need of labor-intensive and energy-consuming vibration of the fresh concrete, this type of concrete becomes very suitable for the precast industry and applications in which external compaction would result in big difficulties and risks, such as massive foundations or casting with complex formwork [1].

1.2. The robustness of fresh SCC

In spite of the many advantages, self-compacting concrete has not a lot of market share. Besides the fact a high powder content makes concrete more expensive and sometimes more susceptible to shrinkage cracks, the higher sensitivity to small variations in the mix proportions and material properties affects the choice between SCC and vibrated concrete. This higher sensitivity, also referred to as a lower robustness, results from a more complex mix design with in general more constituents and a lower yield stress which increases the risk of segregation [2, 3].

Starting with a proper mix design, the robustness against small changes in the water content can be improved by optimizing the grading curve of the aggregates [4-6], the right choice of superplasticizer [7], and the use of a VMA [5, 8-16]. However, VMA's can also reduce the robustness of SCC [8, 16].

1.3. The rheology of fresh SCC

As illustrated in the generally accepted graph of appropriate Bingham parameter combinations for SCC (Figure 1, originally made by Olafur and Jon Wallevik [17]), different stability mechanisms can be achieved to meet both the contradictory demands of a sufficient flowability and sufficient stability against segregation and bleeding.

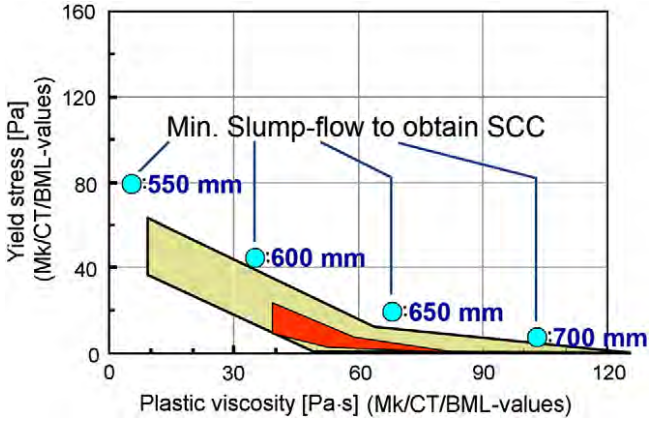


Figure 1: Range of suitable rheological characteristics of SCC [17]

Results of an earlier experimental study in which no VMA's were included [18] gave the impetus for the investigation described in this paper. SCC mixtures with a low plastic viscosity and relatively high yield stress (left side of the graph) are mainly stabilized by their high yield stress and therefore especially the robustness of this yield stress is important for the probability of acceptance of these mixtures. The flowability and segregation resistance of SCC mixtures with a high plastic viscosity and a low or even no yield stress (on the right side of the graph) is governed by their high plastic viscosity. The robustness of this high plastic viscosity therefore determines the robustness of such a mixture [18].

This paper investigates whether the influence of two VMA's on the robustness of a SCC mixture with high yield stress and low plastic viscosity is the same as on a SCC mixture with low yield stress and high plastic viscosity. Changes in the water content of ± 10 l/m³ were applied to the SCC mixtures to study the robustness.

2. Materials and methods

2.1. Materials

All SCC mixtures were made with Portland cement CEM I 52.5 N (density 3116 kg/m³ and a Blaine fineness of 368 m²/kg), limestone powder (density 2674 kg/m³), a PCE superplasticizer (concentration of 35%), Rhine sand, river gravel 2/8, and river gravel 8/16 (density respectively 2575, 2668, and 2658 kg/m³). The grading curves of the aggregates, cement and limestone powder are shown in Figures 1 and 2. The chemical compositions of the cement and limestone filler are given in Table 1.

	Cement [%]	Limestone filler [%]
CaO	63.01	0.00
$CaCO_3$	0.00	98.8
SiO_2	18.55	0.11
Al_2O_3	5.83	0.04
Fe_2O_3	4.09	0.04
MgO	1.22	0.32
K_2O	0.60	0.00
Na_2O	0.53	0.01
SO_3	2.97	0.02
S	0.04	0.01
Cl^{2-}	0.086	<0.008
L.O.I.	1.24	-
Insoluble rest	0.94	-

Table 1: Chemical composition of the cement

Two types of VMA are used in this experimental program: diutan gum and purified attapulgite clay. Diuan gum is a high molecular weight microbial polysaccharide, fixing part of the mixing water with hydrogen bonds. The polymer chains entangle at rest and align during shear flow [9, 19]. Attapulgite clay consists of small needles with negative charges along its main axis and pH-dependent charges at the ends, strongly increasing the floc strength in cement pastes [20, 21].

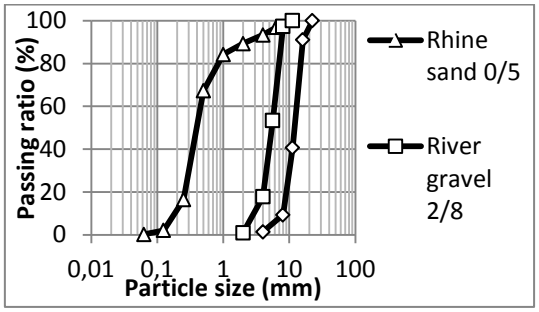


Figure 1: The particle size distributions of the aggregates

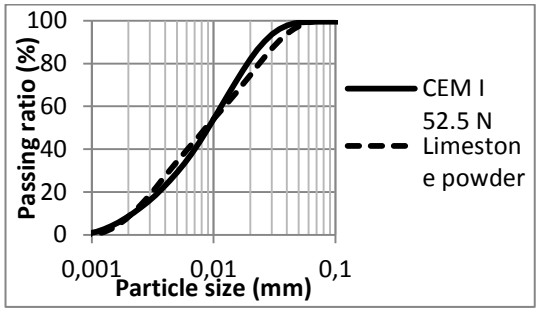


Figure 2: The particle size distributions of the cement and limestone filler

2.2. Mix proportions

The mixture compositions of this test program are summarized in Table 2. As recommended by the manufacturer, the dosage of diutan gum was chosen as 0.05% of the water weight and the dosage of attapulgite clay was chosen as 0.15% of the cement weight. When diutan gum was added, the superplasticizer dosage was adjusted in order to obtain an optimum flowability for this mixture. The robustness is studied by changing the water content with ±10 l/m³ water.

	Mix A	Mix B
River gravel 8/16 [kg/m³]	470	470
River gravel 2/8 [kg/m³]	266	265
Rhine sand 0/5 [kg/m³]	835	834
Limestone filler [kg/m³]	160	250
Cement [kg/m³]	390	350
Water [kg/m³]	195	175
Superplasticizer [l/m³]	1.86	4.00

Table 2: Mixture compositions

2.3. Methods

All mixtures are made in a planetary pan mixer of 50 liters using a fixed mixing procedure and timing of the workability tests to eliminate additional influences:

- The aggregates, cement, and limestone powder are mixed for 1 minute;
- The water is added to the mixer and mixing continues for 1 minute;
- The superplasticizer is added and mixing continues for 1 minute. When a VMA is included in the mix design, it is added 30 seconds after adding the superplasticizer during this step;
- 3 minutes of rest;
- Start of the workability tests: measurement of the slump flow, the V-funnel time, the sieve stability index (S.S.I.), the density and air content, and the rheological parameters of the produced mixture.

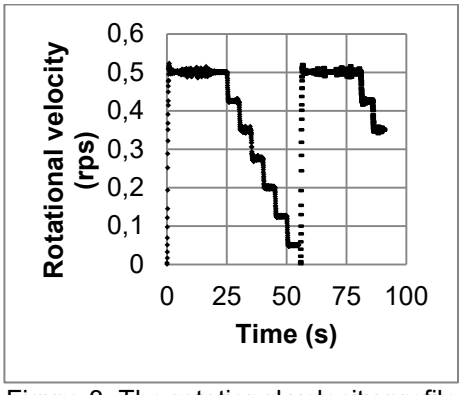


Figure 3: The rotational velocity profile applied during the rheometer tests.

The rheological parameters were determined in an ICAR rheometer with a 6-bladed vane with a diameter of 127 mm and a height of 127 mm in a ribbed cylindrical bucket with a diameter of 286 mm. The torque necessary to rotate the vane according to a fixed rotation speed profile including a segregation point, as illustrated in Figure 3, is measured. The data measured during the last 2 seconds of every rotational velocity step was used to calculate the Modified Bingham rheological parameters [22] (Eq. 1). When plug flow occurred, a plug flow correction was applied during the analysis [22].

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^2 \qquad \text{(Equation 1)}$$

3. Results and discussion

Table 3 summarizes the fresh properties of the reference mixtures A and B in which diutan gum, attapulgite clay, and no VMA were added. Two mixtures in which diutan gum is added to mix B were considered: one with a lower superplasticizer dosage which was very sensitive to a decrease of the water content, and one with a higher superplasticer dosage which was very sensitive to an increase of the water content and suffered from bleeding.

Mixture	SP dosage [l/m³]	Slump flow [mm]	V-funnel time [s]	S.S.I. [%]	Density [kg/m³]	Air content [%]	Yield stress τ_0 [Pa]	Mod. B. pl. visc. μ [Pa s]	Mod. B. 2nd ord. coëff. c [Pa s²]
Mix A	1.86	720	3.8	10.8	2350	1.6	29	38	0
Mix B	4.00	705	9.5	14.5	2360	2.0	0	34	10
Mix A – Diutan Gum	3.29	680	7.6	11.9	2350	1.8	37	69	0
Mix B – Diutan Gum 1	6.57	695	14.8	15.0	2360	2.0	23	81	6
Mix B – Diutan Gum 2	8.00	785	10.9	21.2	2370	1.7	8	49	4
Mix A – Attapulgite clay	2.00	675	4.6	8.2	2360	1.7	51	45	0
Mix B – Attapulgite clay	3.14	660	10.1	9.4	2370	2.6	34	60	13

Table 3: The fresh state properties the SCC mixes

The robustness, defined as the capacity of a mixture to tolerate small changes in the water content (±10 l/m³), was evaluated using three parameters for each workability test: the change of the test response (e.g. ΔSF), the change of the test response per liter water (e.g. ΔSF / 20 l/m³) and the ratio of the interval divided by the mean value (e.g. ΔSF / SF_{ref}). The plastic viscosity listed in Table 4 is the first derivative of the shear stress to the shear rate at 5 s^{-1} for the mixtures having a Modified Bingham rheological behavior (Equation 2). All test results are plotted in Figures 4 to 7.

$$\eta_{5\ s^{-1}} = \mu + 2 \cdot c \cdot 5\ s^{-1} \qquad \text{(Equation 2)}$$

	Mix A No VMA	Mix A Diutan gum	Mix A Attapulgite clay	Mix B No VMA	Mix B Diutan gum 1	Mix B Diutan gum 2	Mix B Attapulgite clay
Slump flow [mm]	**720**	**680**	**675**	**705**	**695**	**785**	**660**
ΔSF	245	113	203	95	210	65	330
ΔSF / 20 l/m³	12.3	5.6	10.1	4.8	10.5	3.3	16.5
$\Delta SF / SF_{ref}$ [-]	0.34	0.17	0.30	0.14	0.30	0.08	0.50
V-funnel time [s]	**3.8**	**7.6**	**4.6**	**9.5**	**14.8**	**10.9**	**10.1**
ΔVF	4.1	5.1	3.5	4.9	43.7	5.7	5.4
ΔVF / 20 l/m³	0.20	0.26	0.17	0.25	2.19	0.29	0.27
$\Delta VF / VF_{ref}$ [-]	0.25	0.68	0.75	0.52	2.95	0.52	0.54
S.S.I. [%]	**10.8**	**11.9**	**8.2**	**14.5**	**15.0**	**21.2**	**9.4**
ΔSSI	10.5	11.1	11.7	8.0	21.3	4.8	22.5
ΔSSI / 20 l/m³	0.53	0.55	0.59	0.40	1.06	0.24	1.12
$\Delta SSI / SSI_{ref}$ [-]	0.97	0.93	1.43	0.55	1.42	0.23	2.40
Yield stress [Pa]	**29**	**37**	**51**	**0**	**23**	**8**	**34**
ΔYS	123	36	63	17	227	17	58
ΔYS / 20 l/m³	6.2	1.8	3.1	0.8	11.4	0.8	2.9
$\Delta YS / YS_{ref}$ [-]	4.30	0.97	1.23	-	9.71	2.17	1.69
Plastic viscosity [Pa s]	**38**	**68**	**45**	**138**	**145**	**93**	**193**
ΔPV	51	54	41	164	270	101	209
ΔPV / 20 l/m³	2.5	2.7	2.0	8.2	13.5	5.0	10.4
$\Delta PV / PV_{ref}$ [-]	1.32	0.78	0.91	1.18	1.87	1.08	1.08

Table 4: The influence of VMA's on the sensitivity to changes in the water content

As illustrated in Figure 4, mixtures A, with a high yield stress and low plastic viscosity $\eta_{5\,s^{-1}}$ (the first derivative of the shear stress to the shear rate at 5 s^{-1}) react different on the inclusion of a VMA in the mix design than the mixtures B, with a high plastic viscosity and low yield stress.

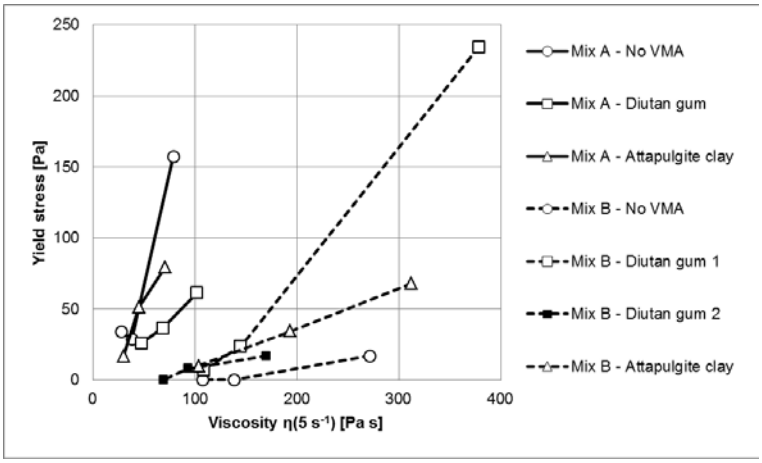


Figure 4: Robustness of the rheological parameters

The robustness of the yield stress of mixtures A increases significantly when a VMA is included in the mixture. Both diutan gum and attapulgite clay had only a small influence on the robustness of the plastic viscosity of mixtures A. When the superplasticizer dosage was adjusted in order to reach a similar flowability as the original mixture B (low yield stress and high plastic viscosity), both VMA's decreased the robustness of yield stress and plastic viscosity for mixtures B. Especially a small decrease of the water content had a pronounced effect on the rheology of mixtures B. In order to counteract this high sensitivity, another mixture B was tested, including diutan gum and a larger dose of superplasticizer (slump flow 785 mm). This mixture had an improved robustness of the Bingham parameters, but suffered from severe bleeding and segregation.

Similar trends are observed for the workability tests:

- Slump flow (Figure 5): Adding a VMA increased the slump flow robustness of the mixture A with a high yield stress and low plastic viscosity and decreased the slump flow robustness of the mixture B with a high plastic viscosity and minimal yield stress.
- V-funnel time (Figure 6): Although all other mixtures had a similar V-funnel robustness, the V-funnel robustness of mixture B is significantly affected when diutan gum is added to the mix design: a very viscous mixture was obtained when the water dosage is decreased with 10 l/m³. When the same mixture was produced with a higher dosage of superplasticizer, a similar robustness as for the original mixture was measured.
- S.S.I. (Figure 7): The use of VMA's in mixture A resulted in a more sensitive S.S.I. to an excess of water and a less sensitive S.S.I. to a reduction of the amount of water, resulting in a more or less similar robustness of the sieve stability test. The measured S.S.I. of mixtures B were above the maximum limits for SCC when VMA's were included in the mix design. However, no pronounced segregation or bleeding were observed during the workability tests. Only 'Mixture B – Diutan Gum 2' with a very high superplasticizer dosage suffered from severe bleeding and segregation.

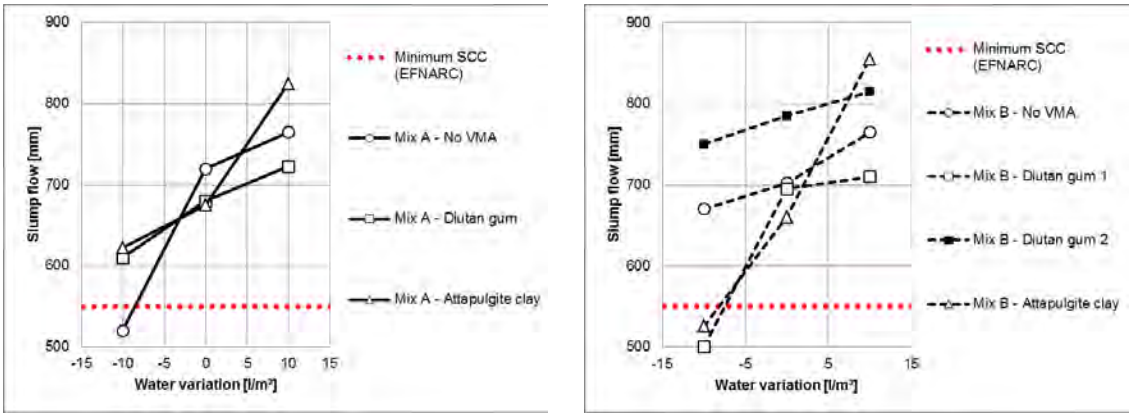


Figure 5: The robustness of the slump flow test

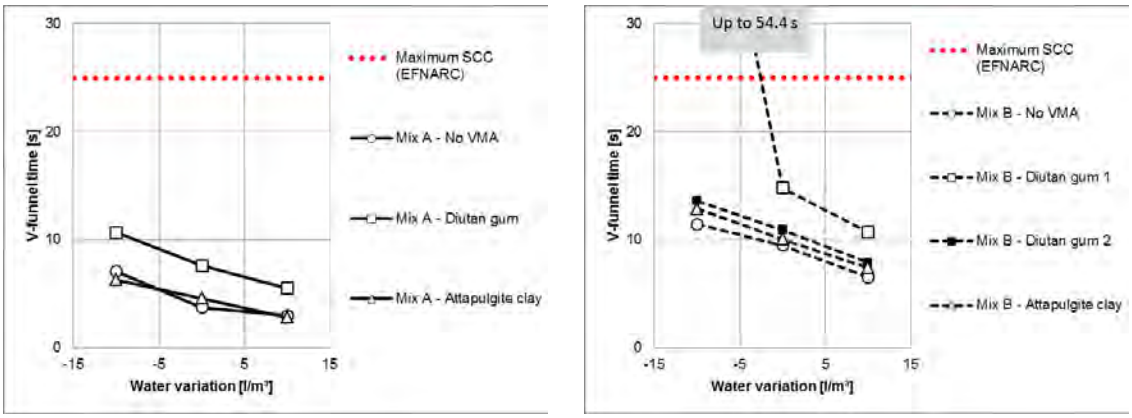


Figure 6: The robustness of the V-funnel test

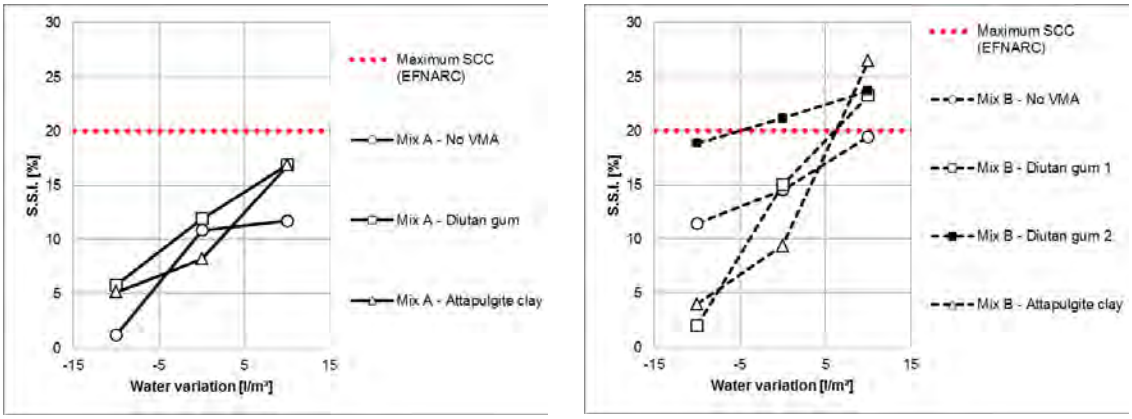


Figure 7: The robustness of the S.S.I.

Diutan gum and purified attapulgite clay have different working mechanisms in SCC. The diutan gum polysaccharide molecules dissolve in the mixing water, develop attractive forces, and intertwine with each other [9, 19]. This increases the viscosity of the mixing water at rest, resulting in an increased yield stress and plastic viscosity of the concrete mix. Attapulgite clay particles are charged needles which increase flocculation rate and yield stress of the concrete mixture [20, 21]. The influence of the VMA's on the rheology is partly compensated by an increased superplasticizer dosage. Because mixtures B with a low yield stress and high plastic viscosity are already on the limit of bleeding, an increase of the superplasticizer dosage endangers the stability of the mixtures. The robustness of these mixtures decreases because of the more narrow range of acceptable superplasticizer dosage limited by excessive bleeding and a too viscous mixture. Therefore, small variations in the water content affect this delicate equilibrium and a decrease of the robustness of these mixtures is observed.

For mixtures with a high yield stress and low plastic viscosity, the larger amount of free water allows the fixation of part of the mixing water. The mixtures are less sensible to bleeding and therefore an increase of the superplasticizer content causes less problems. Diutan gum increases the plastic viscosity of SCC, providing more resistance to changes of the water content compared to attapulgite clay.

4. Conclusions

The influence of VMA's on the robustness of the slump flow depends on the mechanisms ensuring the stability of the mixture. Mixtures with a high yield stress and low plastic viscosity, which include more free water, benefit from the fixation of part of the water by diutan gum or an increased floc strength originating from the purified attapulgite clay. The reduced flowability can be compensated with an increase of the superplasticizer content. When VMA's are included in mixtures with a low yield stress, already on the limit of bleeding, an increase of the superplasticizer dosage reduces the capacity of the mixture to adsorb small variations in the water content.

5. Acknowledgements

The authors would like to express their special thanks and gratitude to Tom Stulemeijer for his assistance and cooperation during the experimental work. The Science Foundation Flanders (FWO) is gratefully acknowledged for its financial support.

6. References

[1] De Schutter G, Bartos PJM, Domone P, Gibbs J. Self-compacting concrete. Dunbeath, Scotland, UK: Whittles Publishing 2008.

[2] Bonen D, Deshpande Y, Olek J, Shen L, Struble L, Lange DA, et al. Chapter 1. Robustness of SCC. In: Lange DA, ed. *Self-consolidating concrete*. Urbana, IL, U.S.A.: The Center for Advanced Cement Based Materials (ACBM) 2007:4-22.

[3] Naji S, Hwang S-D, Khayat KH. Robustness of self-consolidating concrete incorperating different viscosity-enhancing admixtures. ACI Materials Journal. 2011;108(4):432-8.

[4] Kwan AKH, Ng IYT. Optimum superplasticiser dosage and aggregate proportions for SCC. Magazine of Concrete Research. 2009;61(4):281-92.

[5] Bonen D, Deshpande Y, Olek J, Shen L, Struble L, Lange DA, et al. Robustness of self-consolidating concrete. In: De Schutter G, Boel V, eds. *5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*. Ghent, Belgium: RILEM Publications SARL 2007:33-42.

[6] Jonasson J-E, Nilsson M, Utsi S, Simonsson P, Emborg M. Designing robust SCC for industrial construction with cast in place concrete. In: Shah SP, ed. *Second North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete; Fourth International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*. Chicago, IL, USA: Hanley Wood, LLC 2005:1251-7.

[7] Haldenwang R, Fester VG. The influence of different superplasticisers on the flowability and reproducibility of a SCC mix. In: Wallevik O, Khrapko M, eds. *9th International Symposium on High Performance Concrete*. Rotorua, New Zealand: New Zealand Concrete Society 2011.

[8] Billberg P, Westerholm M. Robustness of fresh VMA-modified SCC to varying aggregate moisture. NCR Journal. 2008;38(7):103-19.

[9] Sakata N, Yanai S, Yoshizaki M, Phyfferoen A, Monty H. Evaluation of S-657 Biopolymer as a new viscosity-modifying admixture for self-compacting concrete. In: Ozawa K, Ouchi M, eds. *Second International Symposium on Self-Compacting Concrete*. Tokyo, Japan 2001:229-36.

[10] Phyfferoen A, Monty H, Skags B, Sakata N, Yanai S, Yoshizaki M. Evaluation of the biopolymer, diutan gum, for use in self-compacting concrete. In: Shah SP, Daczko JA, Lingscheit JN, eds. *First North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete*. Evanston, IL, USA 2002:147-52.

[11] Grünewald S, Walraven JC. The effect of viscosity agents on the characteristics of self-compacting concrete. In: Shah SP, ed. *Second North American Conference on the Design and Use of Self-consolidating Concrete / 4th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*. Addison, IL, USA: Hanley Wood 2005:9-15.

[12] Domone PL. Self-compacting concrete: An analysis of 11 years of case studies. Cement & Concrete Composites. 2006;28(2):197-208.

[13] Berke NS, Cornman CR, Jeknavorian AA, Knight GF, Wallevik O. The effective use of superplasticizers and viscosity-modifying agents in self-consolidating concrete. In: Shah SP, Daczko JA, Lingscheit JN, eds. *First North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete*. Evanston, IL, USA: North Western University 2002:173-8.

[14] Sakata N, Yanai S, Yokozeki K, Maruyama K. Study on new viscosity agent for combination use type of self-compacting concrete. Journal of Advanced Concrete Technology. 2003;1(1):37-41.

[15] Garcia L, Valcuende M, Balasch S, Fernández-Lebrez J. Study of robustness of self-compacting concretes made with low fines content. Journal of Materials in Civil Engineering. 2013;25(4):497-503.

[16] Billberg PH. Influence of powder type and VMA combination on certain key fresh properties of SCC. In: Wallevik O, Khrapko M, eds. *9th International Symposium on High Performance Concrete*. Rotorua, New Zealand: New Zealand Concrete Society 2011.

[17] Wallevik OH, Wallevik JE. Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. Cement and Concrete Research. 2011;41(12):1279-88.

[18] Van Der Vurst F, Grünewald S, Feys D, De Schutter G. The combined influence of the paste volume and water-to-powder volume ratio on the robustness of fresh self-compacting concrete. *27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia; 69th RILEM Week Conference*. Malbourne, Australia: RILEM 2015:in press.

[19] Schmidt W, Brouwers J, Kühne H-C, Meng B. Effects of superplasticizer and viscosity-modifying agent on fresh concrete performance of SCC at varied ambient temperatures. In: Khayat KH, Feys D, eds. *Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete*. Montreal, Canada: RILEM, Springer 2010:65-77.

[20] Tregger NA, Pakula ME, Shah SP. Influence of clays on the rheology of cement pastes. Cement and Concrete Research. 2010;40(3):384-91.

[21] Kawashima S, Chaouche M, Corr DJ, Shah SP. Rate of thixotropic rebuilding of cement pastes modified with highly purified attapulgite clays. Cement and Concrete Research. 2013;53:112-8.

[22] Feys D, Wallevik JE, Yahia A, Khayat K, Wallevik OH. Extension of the Reiner-Riwlin equation to determine modified Bingham parameters measured in coaxial cylinders rheometers. Materials and Structures. 2013;46(1-2):289-311.

7. Authors

Ir. Farid Van Der Vurst
Dr. ir. Steffen Grünewald
Prof. dr. ir. Geert De Schutter

Magnel Laboratory for Concrete Research, Ghent University
Technologiepark-Zwijnaarde 904
9052 Ghent, Belgium

Steinhäuser, H., Begemann, C., Lohaus, L.

Stabilität und Robustheit fließfähiger Betone unter Rütteleinwirkung

1. Einleitung

Schwierige Betonierverhältnisse, wie etwa filigrane Bauteile und enge Bewehrungslagen, erfordern vermehrt den Einsatz fließfähiger Betone. Zudem erschweren derartige Randbedingungen eine Verarbeitung nach Stand der Technik, der ein Anrütteln der Bewehrung oder ein Treiben des Betons mit der Rüttelflasche nicht zulässt [1]. Da mit steigender Fließfähigkeit eine erhöhte Entmischungsgefahr infolge Gravitation, Rüttel- und Pumpeinwirkung einhergeht, treten in der Praxis wiederholt Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auf (vgl. [2]). Zur Vermeidung von Verarbeitungsfehlern kann daher die Verwendung besonders rüttelstabiler Betone in Betracht gezogen werden, die ein Anrütteln der Bewehrung oder das Treiben mit der Rüttelflasche zulassen. Hieraus ergeben sich zusätzliche baustellenrelevante Leistungsmerkmale, die bisher jedoch weder in Entwurfsstrategien berücksichtigt, noch durch entsprechende Prüfverfahren zielsicher nachgewiesen werden können.
Der vorliegende Artikel beschreibt zunächst mögliche Strategien, die zur Steigerung der Stabilität von fließfähigen Betonen verwendet werden können. Da diese zu einer hohen Sensibilität gegenüber Schwankungen in der Betonzusammensetzung, insbesondere Wassergehaltsschwankungen, führen können, wird im weiteren Verlauf die Bedeutung der Robustheit für rüttelstabile Betone herausgestellt.

2. Grundlagen zur Steigerung der Stabilität fließfähiger Betone

Mit weicherer oder zunehmend fließfähiger werdender Konsistenz geht gleichzeitig der Befürchtung gegenüber einer zunehmenden Entmischungsneigung (Sedimentation der groben Gesteinskörnung und Bluten) einher [3].Untersuchungen zeigen, dass weniger die Fließgrenze, die relativ deutlich mit dem Ausbreitmaß korreliert, als vielmehr die Viskosität und der rheologische Strukturaufbau des Betons für die Stabilität verantwortlich ist [4] [5]. Die Viskosität ist demnach so einzustellen, dass einerseits eine Entmischung verhindert, andererseits ein ausreichendes Entlüftungsverhalten ermöglicht wird [4].Die Steigerung der Stabilität fließfähiger Betone erfordert eine zusätzliche Abstimmung der Betonzusammensetzung. Derzeit existieren noch keine vollständigen Entwurfsverfahren, die eine zielsichere Entwicklung von stabilen, fließfähigen Betonen ermöglichen. Geeignete Ansätze können aus dem Entwurf von SVB abgeleitet und adaptiert werden. Im Wesentlichen können hier drei Strategien unterschieden werden:

- granulometrische Abstimmung der Feststoffe
- Abstimmung der Flüssigphase (FM und Wasser)
- Einsatz stabilisierender Zusatzmittel

3. Versuchskonzeption und Mischungsentwurf fließfähiger Betone

Aufbauend auf einer praxisüblichen Referenzzusammensetzung wurde die Anwendbarkeit der zuvor benannten Strategien und ihr Einfluss auf die Steigerung der Rüttelstabilität untersucht. Der Einsatz stabilisierender Zusatzstoffe wird an dieser Stelle nicht dargestellt. Eine vollständige Übersicht der Versuchsergebnisse ist in [6] zu finden.

3.1 Granulometrische Abstimmung

Vom SVB ist bekannt, dass durch die Steigerung der Stützwirkung im Gesteinskörnungsbereich eine verbesserte Stabilität erzielt werden kann [7]. Nach

Analyse der Referenzsieblinie konnte eine häufig beobachtete Unstetigkeit in den feinen Sandanteilen des Kornbandes festgestellt werden. Durch eine zusätzliche Verwendung von Feinsand oder Kalksteinmehlen kann dieses „Loch“ geschlossen und der Übergang zwischen Sand und Mehlkorn verbessert werden. Die granulometrische Anpassung der Sieblinie erfolgte in diesem Fall unter der Zuhilfenahme von Feinsand an eine aus praktischen Erfahrungen abgeleiteten Fullersieblinie (n=0,3). In der Praxis erfordert dieses Vorgehen jedoch zusätzlichen Aufwand im Entwurf und insbesondere in der Herstellung dieser Betone, da zusätzliche Silokapazität für den Feinsand oder das grobe Kalksteinmehl benötigt würde.
Zur Abstimmung zwischen Bindemittel und Gesteinskörnung wurde eine neue Methode zur Steigerung der Wassereffizienz von Mörtelzusammensetzungen genutzt [8]. Hierbei wird anhand empirischer Mörtelversuche das Bindemittel-Sand-Verhältnis (V_{BM}/V_S) ermittelt, bei dem sich mit gleichbleibender Flüssigphase das maximale Ausbreitfließmaß ergibt. Dieses Verhältnis zeichnet sich durch einen erhöhten Mehlkorngehalt gegenüber üblichen Packungsdichteabstimmungen aus [8]. Die Methode berücksichtigt sowohl die spezifischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe, als auch die Fließmittelwirkung und stellt damit eine Alternative zu theoretischen Verfahren dar. Der erhöhte Mehlkorngehalt führt zur Bildung einer Pufferschicht um die groben Partikel. Gleichzeitig wird durch die erhöhte Oberfläche die Flüssigkeitsschichtdicke reduziert und die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln erhöht.

3.2 Abstimmung der Flüssigphase (FM/W)

Die Steigerung der Fließfähigkeit erfordert trotz angepasster Granulometrie einen erhöhten Flüssigkeitsgehalt. Um den Wassergehalt nicht über ein tolerierbares Maß zu steigern, ist der Einsatz von Fließmitteln (meist auf PCE-Basis) unumgänglich. Jedoch können, bei geringem Wassergehalt und einer hohen Dosierung des Fließmittels über den Sättigungspunkt hinaus, Entmischungserscheinungen auftreten [9]. Somit ist es erforderlich, den Wassergehalt an den Fließmittelgehalt anzupassen. Der Einfluss des Fließmittels auf den Wasserbedarf wird in [10] dargestellt.
In den hier dargestellten Untersuchungen wurde das Verhältnis von Fließmittel und Wasser bei gleicher Konsistenz variiert. Dies führt zu unterschiedlichen Flüssigkeitsmengen in den Systemen und variablen Flüssigkeitsfilmdicken um die Partikel. Der Fließmittelgehalt wurde hierbei auf das Wasser bezogen. Einen Ausschnitt der untersuchten Betone gibt Tab. 1.

Tab.1: *Auszug aus den untersuchten Mischungszusammensetzungen*

Ausgangsstoffe		Referenz		Granulometrisch		
		W_{Ref}	W_{High}	W_{low}	W_{Ref}	W_{High}
CEM III/A 42.5 N	[kg/m³]	340	340	340	340	340
EFA-Füller	[kg/m³]	120	107	91	85	69
Mehlkorn	[kg/m³]	460	447	431	425	409
Feinsand	[kg/m³]	-	-	110	78	76
Sand 0/2	[kg/m³]	822	802	776	768	749
Kies 2/8	[kg/m³]	863	836	893	881	860
Wasser	[kg/m³]	170	194	151	165	174
PCE-FM	[kg/m³]	7,9	5	9,9	8,1	4,4
w/z_{eq}	[-]	0,44	0,51	0,38	0,44	0,47
W/MK	[-]	0,37	0,43	0,35	0,39	0,43
FM/W	[-]	4,7	2,5	6,5	4,8	2,5
Ausbreitmaß	[cm]	65	66	63	61	64
Trichterauslaufzeit	[s]	28	9	38	21	5
LP-Gehalt	[Vol-%]	2,4	1,2	1	0,9	1

3.3 Versuchsablauf

Die entwickelten Betone wurden mit Hilfe eines Zwangsmischers mit einer Zielkonsistenz von 62 cm (F5/F6) hergestellt. Zur Charakterisierung wurden Konsistenz, Trichterauslaufzeit, Luftgehalt und Rohdichte bestimmt. Die Beurteilung der Mischungsstabilität erfolgte anhand bekannter Prüfverfahren für Selbstverdichtende Betone (Auswaschversuch und Sedimentationstest) [11], die durch eine 60 sekündige Verdichtung auf dem Rütteltisch an die Rütteleinwirkung angepasst wurden. Zusätzlich wurden Festigkeiten anhand von mehreren 15 mm starken Scheiben ermittelt, die aus dem oberen Rand erhärteter Sedimentationsrohre gesägt wurden (vgl. Abb. 1). Durch den Bezug der Festigkeiten am oberen Rand auf tieferliegende Abschnitte lässt sich der Abfall der Festigkeit in Folge einer Entmischung in der Randzone ermitteln.

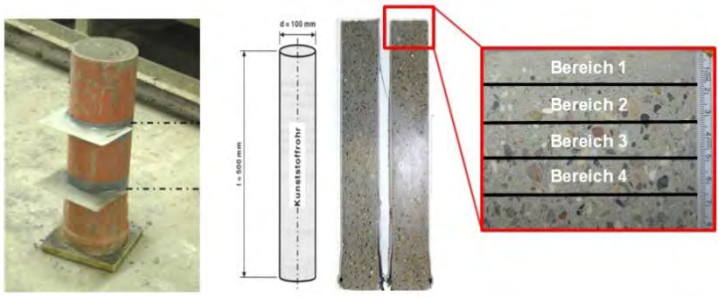


Abb. 1: *Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Stabilität (Auswaschversuch, Sedimentationsrohr und Untersuchung des Randbereichs)*

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der granulometrischen Abstimmung

Der in Abschnitt 3 vorgestellte Referenzbeton stellt bereits einen in der Praxis entwickelten fließfähigen Sonderbeton dar. Jedoch führte unter anderem das „Loch“ im Feinsandbereich der Sieblinie zu einer unzureichende Stützwirkung. Auch der bereits relativ hohe Mehlkorn- und Leimgehalt konnte hier keine ausreichende Stabilität erzielen. Durch die gezielte Zugabe von Feinsand wurde der Siebdurchgang bei 0,25 mm um ca. 50% erhöht, vgl. Abb. 2. Gleichzeitig konnte der Mehlkornanteil durch eine Abstimmung des Bindemittelgehaltes auf die neue Sandzusammensetzung mit Hilfe der in Abschnitt 3 vorgestellten Methode zur Optimierung der Wassereffizienz reduziert werden, vgl. Tab. 1. Der reduzierte Leimgehalt führt zu einer Verringerung der Viskosität, vgl. Trichterauslaufzeit in Tab. 1. Gleichzeitig kommt es zu einer engeren Lagerung der groben Gesteinskörnung, was den Stützeffekt zwischen den Körner begünstigt und zu einem reduzierten Absinken des Grobkorns im oberen Drittel des Auswaschversuches beiträgt, vgl. Abb. 4 (links).

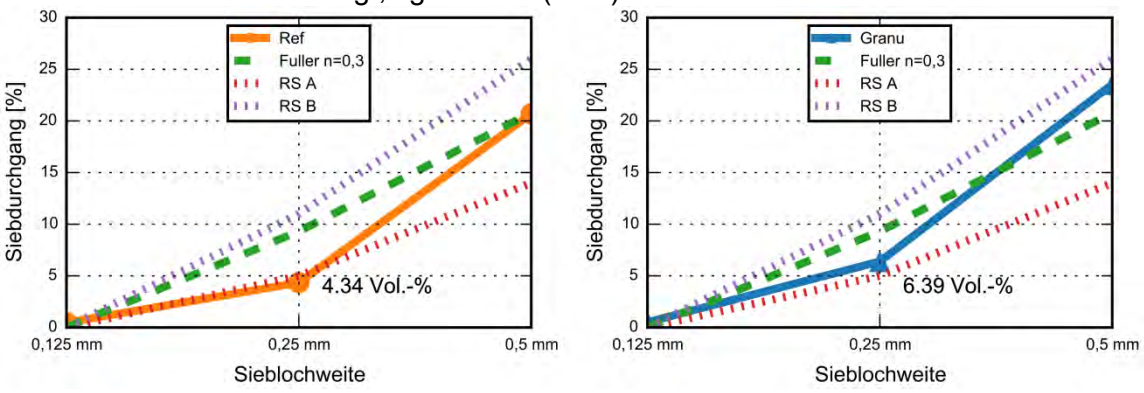


Abb. 2: *Einfluss granulometrischer Ergänzung von Feinsand auf die Sieblinie*

Neben der zusätzlichen Abstimmungen der Granulometrie, wirkt sich auch die Variation der Flüssigphase (FM/W) deutlich auf die Stabilität aus. In Mörteluntersuchungen wurde das Wasser-Fließmittel-Verhältnis bei gleichbleibender Konsistenz variiert, was eine Veränderung der Trichterauslaufzeit zur Folge hat. Anhand von Sedimentationsrohren kann gezeigt werden, dass eine Abnahme der Fließmittelkonzentration dabei mit einer signifikanten Erhöhung der vollständig entmischten Zementsteinschicht im oberen Randbereich einhergeht (Abb. 3).
Insbesondere bei hohen FM-Konzentrationen kann eine zusätzliche Feinkornabstimmung dabei eine deutliche Verringerung der Zementsteindicke bewirken.

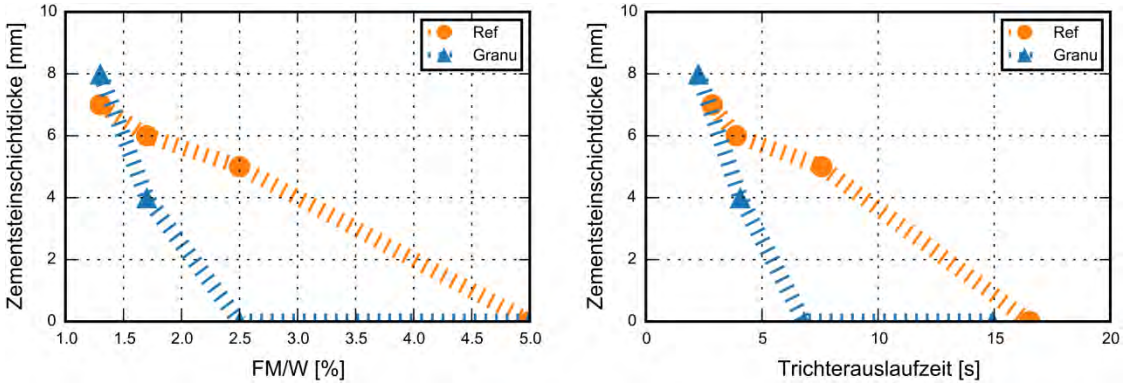


Abb. 3: *Auswirkung des Fließmittel-Wasser-Verhältnisses bzw. der Trichterauslaufzeit auf die Zementsteindicke*

Die im Mörtel vorteilhaften FM-Konzentrationen (2,5 und 5 m.-% vom Wasser) wurden auf Betonebene übertragen. An den Ergebnissen des Auswaschversuches wird deutlich, dass die Zusammensetzungen mit nicht abgestimmter Sieblinie keinen signifikanten Unterschied bei unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten zeigen und der noch am Mörtel sichtbare Einfluss der FM-Konzentration hier nicht festzustellen ist. Dies ist mutmaßlich auf die Erhöhung des Größtkorns zwischen Mörtel und Beton zurückzuführen. Während der Sand bei hoher FM-Konzentration noch gehalten werden kann, sinkt bereits das 8 mm Größtkorn ab. Dagegen zeigen die Betone mit abgestimmter Sieblinie eine deutliche Verbesserung. Selbst der Beton mit einer FM-Konzentration von 2,5 % weist eine bessere Stabilität als der Referenzbeton auf. Eine weitere Erhöhung der FM-Konzentration auf bis zu 6,5 % kann eine zusätzliche Steigerung der Stabilität bewirken.

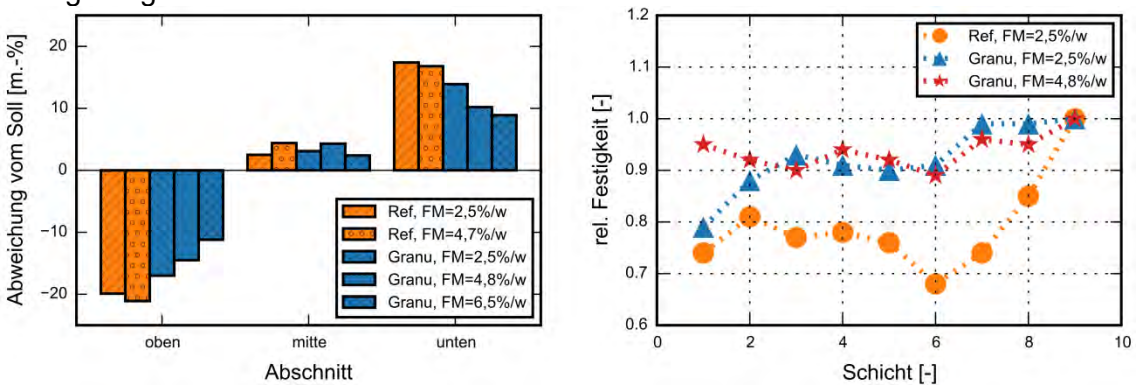


Abb. 4: *Ergebnisse des Auswaschversuchs (links) und der relativen Festigkeiten in der Randzone der Sedimentationsrohre (rechts)*

Die Untersuchung der Randzone der Sedimentationsrohre belegt dieses Bild (vgl. Abb. 4, rechts). Ausgehend von der Referenzzusammensetzung mit erhöhtem Wassergehalt können eine granulometrische Abstimmung und eine zusätzliche Reduktion des Wassergehaltes zu einer Verbesserung der Stabilität führen.

5. Robustheit

Als Robustheit wird die Fähigkeit eines Systems bezeichnet auf Einwirkungen möglichst gutmütig zu reagieren, d.h. seine relevanten Eigenschaften soweit beizubehalten, dass eine Funktionsfähigkeit nach wie vor gegeben ist.
Um mit rüttelstabilen und fließfähigen Betonen die geforderte Bauteilqualität reproduzierbar erzeugen zu können, müssen neben den Anforderungen an die Frischbetoneigenschaften auch zusätzliche Anforderungen an die Bauausführung und die Qualitätssicherung gestellt werden. Hierdurch müssen zum einen möglichst gleichbleibende Bedingungen bei der Betonherstellung sichergestellt werden (Frischbetontemperatur, Berücksichtigung des Feuchtegehalts der Ausgangsstoffe, Mischzeiten, genaue Dosierung der Zusatzmittel). Zudem muss eine an die Frischbetoneigenschaften angepasste Betonverarbeitung gewährleistet werden, zum Beispiel durch die Verwendung von Rüttelflaschen mit kleinem Innendurchmesser oder durch Anpassung der Verdichtungsdauer an Konsistenz und Viskosität des Betons. Weiterhin muss durch eine entsprechende Überwachung die Eignung des Betons fortlaufend nachgewiesen werden. Hierfür sind entsprechende Grenzwerte für das Ausbreitmaß durch die Konsistenzklassen gegeben, die jedoch keine direkte Beurteilung der Stabilität bzw. Sedimentationsneigung zulassen [5]. Aktuelle Bauvorhaben verdeutlichen diese Problematik [2].
Zielsetzung seitens der Betontechnologie ist es, die Veränderungen der Frischbetoneigenschaften aufgrund von Schwankungen der Kornzusammensetzung der Ausgangsstoffe, der Frischbetontemperatur oder der Wasserdosierung so gering wie möglich zu halten. Insbesondere bei sehr hohen Anforderungen an die Stabilität, konkurrieren die Anforderungen an Stabilität und Robustheit dabei stark, da hier in der Regel hohe Fließmittelgehalte zum Einsatz kommen.
Nachfolgend soll dies exemplarisch anhand von Untersuchungen an fließfähigen Mörteln dargestellt werden.

5.1 Versuchsmethodik

Die nachfolgend vorgestellten Versuche wurden an Mörteln mit vergleichbar fließfähiger Konsistenz durchgeführt. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte in Anlehnung an den Auswaschversuch nach [11], mit einer Verringerung der Probekörpermaße und einer zusätzlichen Verdichtung (60 s). Zur Quantifizierung der Stabilität wird der Massenanteil des Sandes >0,71 mm im oberen Segment auf den entsprechenden Anteil im mittlerem Segment bezogen (nachfolgend als Stabilitätsindex S_0 bezeichnet). Zur Erreichung einer hohen Trennschärfe, wurde ein Ausbreitfließmaß von 30 cm gewählt.
Im Folgenden wird die Robustheit gegenüber Wassergehaltsschwankungen durch den Quotienten aus Stabilitätsindex bei Wasserüberdosierung (S_W) und Stabilitätsindex bei planmäßigem Wassergehalt (S_0) bezeichnet.

$$S_0 = \frac{m_{GK>0,71,o}/m_o}{m_{GK>0,71,m}/m_m}\,, \quad R_{W,w} = \frac{S_W}{S_0} \qquad \textit{(F.1) Stabilitätsindex und Robustheitsindex}$$

Die Höhe der Wasserüberdosierung wird zu w = 1 M.-% des jeweiligen Sandgehalts gewählt. Dies beruht auf der Annahme, dass Wasserüberdosierungen in der Praxis hauptsächlich auf Schwankungen bzw. eine unzureichende Bestimmung der Ausgangsstofffeuchte, insbesondere der Sandfeuchte, zurückzuführen sind.

Für die dargestellten Untersuchungen wurden zwei verschiedene Zement-Flugasche Verhältnisse (3:1, 3:2), sowie zwei verschiedene Fließmittel-Wasser-Verhältnisse (1,7 %, 2,5 %) verwendet. Darüber hinaus wurde auch der Einfluss eines organischen Stabilisierers (StA) und eines zusätzlichen Feinstoffes als anorganischer Stabilisierer (StB) untersucht. Die Konsistenz wurde dabei jeweils über den Gehalt des Fließmittel-Wasser-Gemisches eingestellt.
Das Bindemittel-Sand-Verhältnis wurde nach der in Abschnitt 3 beschriebenen Methode zu 0,52 ermittelt und für alle Zusammensetzungen beibehalten. Um den Einfluss dieses Verhältnisses auf Stabilität und Robustheit zu verdeutlichen, wurde zusätzlich eine praxisnahe Unterschreitung dieses Wertes exemplarisch durchgeführt.

5.2 Versuchsergebnisse und Diskussion

In Abb. 5 (links) sind Robustheitsindex und Stabilitätsindex unterschiedlicher Mörtel aus gleicher Ausgangsstoffbasis gegenüber gestellt. Ein Stabilitätsindex von 0,8 entspricht dabei einer Abweichung im Sandgehalt von 19 % im oberen Drittel, in Anlehnung an [11](vgl. Abb. 4, links). Auf eine derartige Darstellung wird im Folgenden jedoch bewusst verzichtet, da das Sedimentationsverhalten der Mörtelphase nicht direkt auf den Beton übertragbar ist.
Die dargestellten Versuchsergebnisse zeigen eine negative Korrelation zwischen Stabilität und Robustheit gegenüber Wasserüberdosierung. Erwartungsgemäß erweisen sich die Zusammensetzungen mit FM/W = 1,7 % bei der gewählten Wasserüberdosierung als vergleichsweise robust, während die Zusammensetzungen mit FM/W = 2,5 % sich als weniger robust, dafür jedoch deutlich stabiler erweisen (vgl. Abb. 5). Für die Praxis bedeutet dies, dass sich die Robustheit nicht auf einen Wert reduzieren lässt. Vielmehr verlangt die Verwendung von besonders stabilen und fließfähigen Betonen nach einer differenzierten Betrachtung, in der die werksspezifischen und jahreszeitlich bedingten Einwirkungsgrößen berücksichtigt sind. Somit wird auch deutlich, dass sich eine Steigerung der Stabilität unter Praxisbedingungen auch mit den üblicherweise verfügbaren Ausgangsstoffen erreichen lässt. Hierzu können, sofern die üblicherweise auftretenden Wassergehaltsschwankungen bekannt sind, entsprechende Anforderungen an die Robustheit und somit auch an die Fließmitteldosierung formuliert werden.

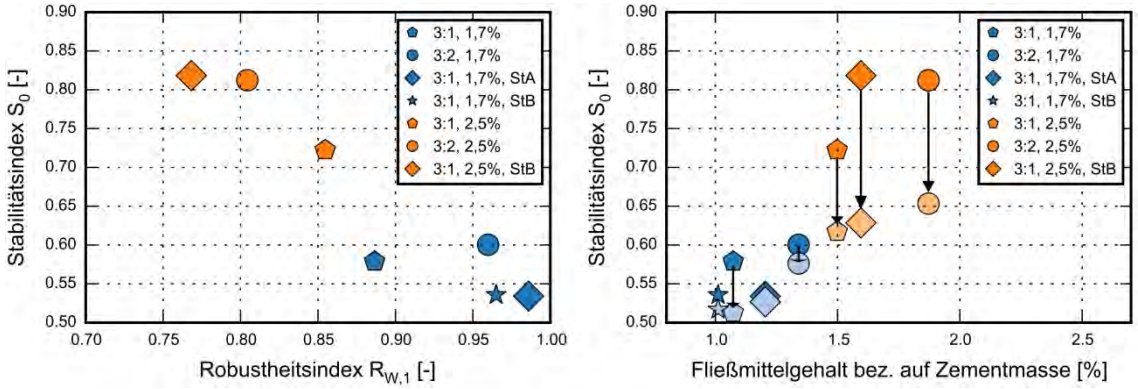


Abb. 5: *Robustheit und Stabilität der untersuchten Mörtel (links) und Veränderung der Stabilität bei Wasserüberdosierung in Abhängigkeit des Fließmittelgehalts (rechts)*

Neben der Einhaltung der für fließfähige Betone maßgeblichen Frischbetoneigenschaften bei äußerer Einwirkung (Verarbeitbarkeit, Stabilität), stellt auch die Erkennung von Abweichungen einen wichtigen Punkt bei der Qualitätssicherung dar. In der Baupraxis erfolgt die Beurteilung des gelieferten Betons in der Regel nur über eine Sicht- und die Konsistenzprüfung. In den durchgeführten

Versuchen konnte kein klarer Zusammenhang zwischen der Vergrößerung des relativen Ausbreitfließmaßes und der Verringerung der Stabilität bei Wasserüberdosierung festgestellt werden (Vgl. Abb. 6, links). Somit erscheint die Bestimmung der Konsistenz als Indikator für die Stabilität eines fließfähigen Betons nur bedingt geeignet zu sein. Zum zielsicheren Einsatz fließfähiger Betone mit besonderen Anforderungen an die Stabilität werden daher zusätzliche Annahmeprüfverfahren oder entsprechende Vorversuche zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Ausbreitmaß und Stabilität benötigt.
In zusätzlichen Versuchen wurde weiterhin der Einfluss des Bindemittel-Sand-Verhältnisses (V_{BM}/V_S) auf Stabilität und Robustheit exemplarisch untersucht. Hierzu wurden Mörtelzusammensetzungen aus den oben beschriebenen Versuchen verwendet. Zudem wurde eine Wasserüberdosierung von 3 % bezogen auf die Sandmasse gewählt. Beide Zusammensetzungen wurden mit einem Zement-Flugasche-Verhältnis von 3:1 und einem Fließmitteldosierung von FM/W = 2,5 % hergestellt. Das Bindemittel-Sand-Verhältnis wurde zu 0,52 bzw. 0,46 gewählt, was für die verwendeten Ausgangsstoffe dem ermittelten Optimum bzw. einem in der Praxis verwendeten Wert entspricht. In Abb. 6 (rechts) ist eine Steigerung des Stabilitätsindex von 0,69 auf 0,73 erkennbar. Infolge der Wasserüberdosierung verändert sich der Stabilitätsindex bei optimalem V_{BM}/V_S marginal, während der Mörtel mit V_{BM}/V_S = 0,46 nur noch einen Wert von 0,62 aufweist. Die Konsistenz der Mörtel steigt dabei jeweils um das gleiche Maß an.

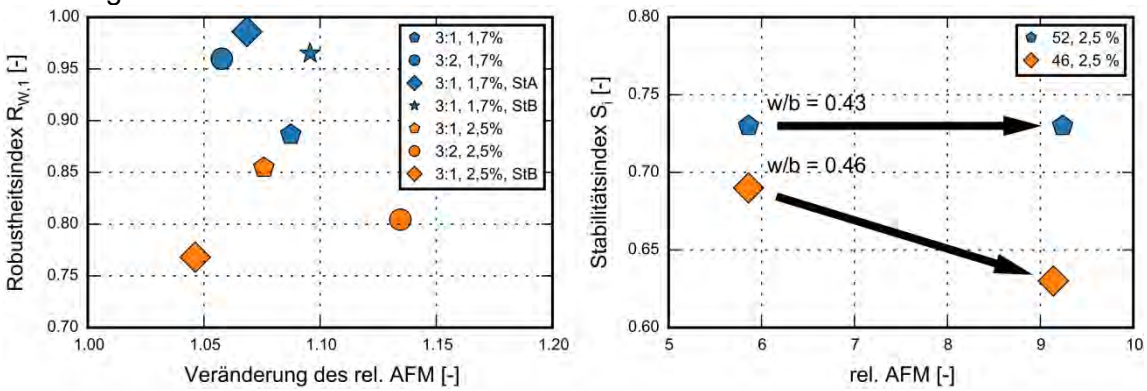


Abb. 6: *Veränderung der Stabilität und des rel. Ausbreitmaßes nach* [12] *(links) und exemplarische Untersuchung der Auswirkung des Bindemittel-Sand-Verhältnisses auf die Veränderung der Stabilität bei Wasserüberdosierung (rechts)*

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Rüttelstabilität fließfähiger Betone lässt sich durch bestehende Strategien aus der Entwicklung von SVB erhöhen. Insbesondere die granulometrische Ergänzung des Kornbandes durch Feinsand erweist sich als zielführend. Da Feinsand als Ausgangsstoff in der Regel nicht im Werk zur Verfügung steht, wurde in zusätzlichen Versuchen dargelegt, dass die Rüttelstabilität auch durch die Reduktion des Wassergehalts und die Erhöhung des Fließmittelgehaltes gesteigert werden kann. Durch derartige Maßnahmen können sich jedoch Probleme bezüglich der Robustheit ergeben, insbesondere bei Wassergehaltsschwankungen.
Für die Verwendung von rüttelstabilen, fließfähigen Betonen in der Baupraxis müssen daher die Stabilitätseigenschaften in Abhängigkeit der notwendigen Robustheit eingestellt werden. Die erreichbaren Leistungsmerkmale ergeben sich dabei aus der Verfügbarkeit von Ausgangsstoffen und der Größe der robustheitsrelevanten Einwirkungen, wie Schwankungen der Frischbetontemperatur, des Wassergehalts oder der Kornzusammensetzung.

7. Danksagung

Die beschriebenen Untersuchungen wurden zum Teil im Rahmen der Forschungsvorhaben DBV 297 (Deutscher Beton- und Bautechnikverein e.V.) und KF3104901HF2 (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand) durchgeführt.

8. Literatur

[1] Deutscher Beton- und Bautechnikverein E.V., „Betonierbarkeit von Bauteilen aus Beton und Stahlbeton," 2004.

[2] Bundesanstalt für Wasserbau, „BAWBrief 01/2015 - Probleme mit der Mischungsstabilität von Beton," Karlsruhe, 2015.

[3] H. Olbrecht und K. Moser, „Entmischung von Beton durch Überverdichtung," *Tec 21,* Bd. 130, Nr. 44, pp. 13-16, 2004.

[4] T. Kränkel, D. Lowke und C. Gehlen, „Entlüftungsverhalten und Mischungsstabilität Leichtverarbeitbarer Betone während des Verdichtungsprozesses," in *Tagungsband zur 18. Internationalen Baustofftagung, Ibausil*, Weimar, 2012, pp. 2-0106 - 2-0113.

[5] M. I. Safawi, I. Iwaki und T. Miura, „A study on the applicability of vibration in fresh high fluidity concrete," *Cement and concrete research,* Bd. 35, pp. 1834 - 1845, 2005.

[6] L. Lohaus und C. Begemann, „Schlussbericht zum Forschungsvorhaben DBV 297 "Fließfähige Betone mit erhöhter Pump- und Rüttelstabilität"," Deutscher Beton- und Bautechnikverein e. V., 2013.

[7] O. H. Wallevik, „Rheology - A Scientific Approach to develop Self-Compacting Concrete," in *Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium 2003*, Reykjavik, 2003.

[8] T. Gläser, „Eine Methode zur Optimierung der Wassereffizienz von Mörtelzusammensetzungen für den Entwurf bauaufgabenspezifischer Hochleistungsbetone," Leibniz Universität Hannover, Institut für Baustoffe, vorauss. 2015.

[9] J. Rickert und J. Herrmann, „Verringerung von Farbunterschieden in Sichtbetonoberflächen: Einflüsse verflüssigender Betonzusatzmittel und der Vibrationsverdichtung," *Beton,* Bd. 63, Nr. 3, pp. 72 - 79, 2013.

[10] L. Lohaus, H. Höveling und S. Anders, Der fließmittelbasierte Ansatz zur Optimierung von Hochleistungsbetonen, Hannover: Institut für Baustoffe, 2005.

[11] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton - DAfStb, Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Berlin, 2003.

[12] H. Okamura, „Mix Design for Self-Compacting-Concrete," *Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers,* 1994.

[13] O. H. Wallevik, F. V. Müller und B. K. S. Hjartarson, „The green alternative of Self Compacting Concrete, ECO-SCC," in *35th Conference on our World of Concrete & Structures*, Singapore, 2010.

[14] J. Krell, „Bluten von Beton," *Beton,* Bd. 63, Nr. 1+2, pp. 213-215, 2013.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Henrik Steinhäuser
h.steinhaeuser@baustoff.uni-hannover.de
Leibniz Universität Hannover
Appelstraße 9A, 30167 Hannover

Dipl.-Ing. Christoph Begemann
c.begemann@baustoff.uni-hannover.de
Leibniz Universität Hannover
Appelstraße 9A,30167 Hannover

Nerella, V. N.; Secrieru, E.; Mechtcherine, V.

Experimental study on influence of lubricating layer on pumping pressure using Sliding Pipe Rheometer (SLIPER)

Abstract

Lubricating layer (LL) plays a significant role in pumping of fresh concrete. In this research, rheological experiments are conducted to study the development of LL as a result of pipe movement in Sliding Pipe Rheometer (SLIPER). By evaluating the pressure and flow rate results obtained for distinct concrete mixtures from SLIPER, the characteristic differences in rheology and pumpability of ordinary concrete with rounded and crushed aggregates, self-compacting concrete (SCC) and strain-hardening cement-based composite (SHCC) are explored. In particular, the evolution of pumping pressure in connection with formed LL is investigated with a new experimental approach developed for SLIPER.

1. Introduction

Concrete pumping has emerged as one of the most important processes in the construction industry by reducing the total construction time and cost. Moreover, pumping helps to preserve the designed workability of fresh concrete by accelerating its transportation and placement, thereby reducing time-dependent effects [1–3]. The rheological behaviour of fresh concrete defines to a great extent the pumping pressure required for its transportation through pipes and thus is decisive for the choice of equipment for concreting as well as for the place and quality of production. General quantitative estimation of required pumping pressure using, for example, nomographs [4] and rheographs [5] based on slump or spread values have been proposed and discussed previously. However, these methods have many technical and practical limitations [6–8].

1.1 SLIPER

A new specialized device for testing concrete pumpability, the Sliding Pipe Rheometer (SLIPER) has been recently introduced [8–10], Fig. 1. The pumpability is tested by filling the pipe placed in the topmost position with fresh concrete and eventually letting the pipe slide downwards. Various speeds of the pipe in the subsequent measurements are achieved by applying additional weights. The speed of the pipe corresponds to the concrete flow rate *Q*, while the pressure *P* of concrete at the piston head is associated with the pumping pressure. Eventually, the readings can be combined to plot a pressure versus flow rate relationship *P*-*Q*, Fig. 1c. With the help of the calculated yield stress parameter *a* [Pa] and viscosity parameter *b* [Pa·s/m] as well as the geometrical specifications of pumping circuit, one can estimate the needed pressure *P* for a specific flow rate *Q* required for a pumping circuit under the field condition using Eq. 1:

$$P = \frac{4L}{D}a + \frac{16 \cdot L \cdot Q}{\pi \cdot D^3}b + \rho \cdot g \cdot H \quad (1)$$

where *L* is the length, *D* is the diameter of the pipeline, *ρ* is the density of concrete, and *H* is the pumping height.

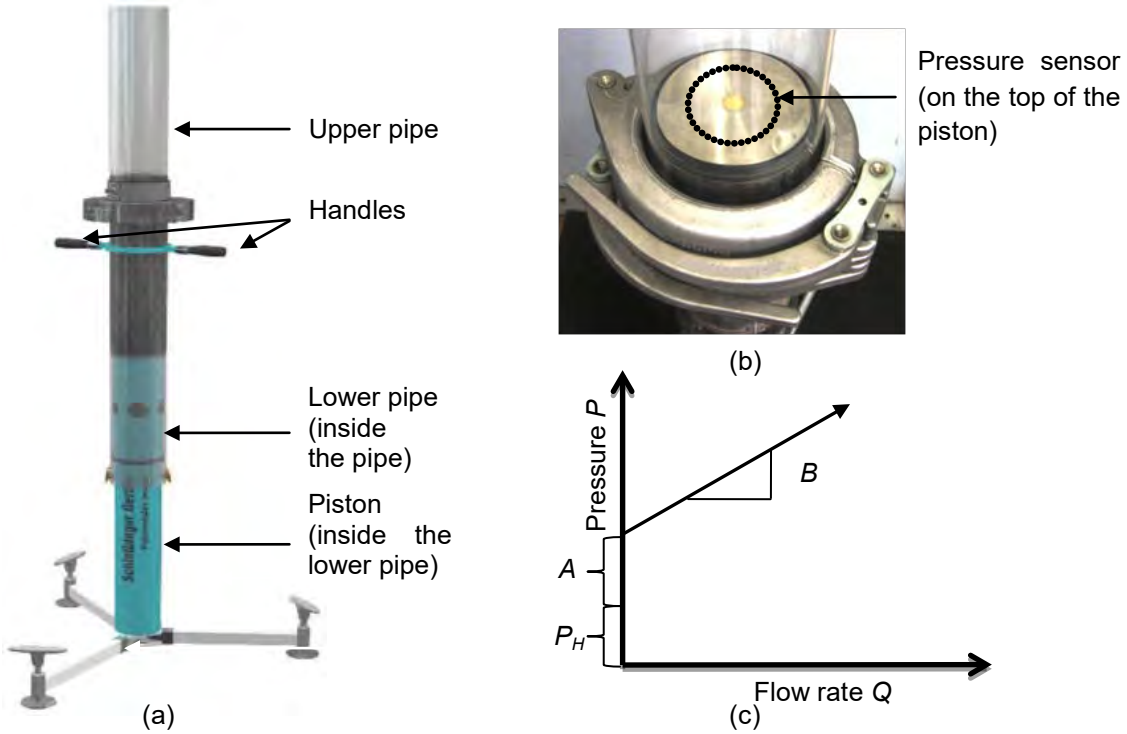


Fig. 1: a) SLIPER, courtesy of Schleibinger Geräte T. u. G. GmbH; b) pressure sensor; c) schematic view of *P*-*Q* plot (*A* - parameter related to yield stress, *B* - parameter related to plastic viscosity, P_H = deadweight pressure of concrete)

1.2 Lubrication layer (LL)

Concrete flow in the pipeline can be characterised by plug flow+LL (ordinary concrete) or as plug flow+LL+shearing flow (SCC) [11]. The LL generated at the wall interface leads to a considerable reduction in the required pumping pressure [11,12]. Consequently, the needed discharge pressures depend directly on the thickness and properties of LL. It was showed with help of experimental [1], analytical [2] and numerical studies [3,13] that the pumping pressures calculated with a LL of just a few mm can be significantly lower than when no LL is considered. Another study on measured discharge pressures and analytical estimations (without considering LL) also showed that calculated flow rates are 10 % to 40 % of the measured flow rates, clearly indicating the dramatic influence of LL on pumping pressure [14]. In practical sense, this means that before formation of LL, very high discharge pressures are needed to be applied by the pump, specifically if no pre-wetting by a slurry occurred before. However, as soon as the LL develops, the required pressure for a specific discharge rate decreases drastically. It is evident that the formation of LL is a function of the concrete mixture composition, its rheological properties and the geometry of the pumping circuit [9,12]. Therefore, the ability of a composition to develop LL has to be predetermined through experiments or possibly other approaches. Once the ability of a mixture to form LL is defined, appropriate measures can be taken in advance (e.g. selection of pump or pumping regime) to ensure a problem-free pumping process. The analytical models used for discharge pressure estimation for plug flow+LL (dominated by LL) or plug flow+LL+shearing flow cases are described in detail in [2,11]. By knowing the type of flow occurring for a particular concrete composition one can determine which analytical model for the estimation of pumping pressure is to be applied. Using ultrasonic/ultrasound velocity profiler the physical properties and the

approximate thickness of LL can be estimated [12]. However, such methods need complex equipment, skilled labor and are often expensive and time intensive. Furthermore, since concrete compositions vary to a great extent from application to application, it is important to develop a simple experimental method to study (at least qualitatively) the formation of LL.

2 Experimental program

Several experimental studies with SLIPER on ordinary and high performance concretes have already been reported [8–10]. In previous research, the full formation of LL in the SLIPER pipe was ensured by applying free strokes (FS) of the moving SLIPER pipe before proceeding with the actual measuring procedure. In the next stage termed as "ascending strokes" (AS), the weights were increased gradually to measure the increments in the pressure with the increasing flow rate. In the article at hand, the experimental framework is extended to the influence of shearing history. In the new approach, the system response is recorded starting with the free strokes. Thus, by measuring the pressure and the flow rate from the very first stroke, the formation of LL may be captured and its influence on pumping pressures can be deduced.
The composition of the four mixtures under investigation is presented in Table 1.

Tab.1: Matrix compositions of the concrete mixtures

Constituent	**Density [kg/m^3]**	**Unit mass [kg/m^3]**			
		M1	**M2**	**SCC**	**SHCC**
CEM II 42.5 N A-LL	3050	350	350	350	505
Fly ash H4	2215	-	-	255	621
Quartz sand 0.06/0.2	2650	56	56	48	536
Quartz sand 0/2	2650	753	753	636	-
Quartz sand/gravel 2/4	2650	169	-	143	-
Quartz sand/gravel 4/8	2650	357	-	302	-
Quartz gravel 8/16	2650	546	-	461	-
Basalt split 2/5	2900	-	309	-	-
Basalt split 5/8	2900	-	288	-	-
Basalt split 8/11	2900	-	288	-	-
Basalt split 11/16	2900	-	288	-	-
PVA-Kuralon REC 15/12 mm	1300	-	-	-	26
Water	1000	175	175	175	338
PCE super plasticizer	1050	4.90	4.90	8.05	11

3. Experimental results and discussion

Each concrete composition was tested at 15, 45 and 90 min after addition of water to the dry concrete constituents. The influence of composition on pumpability is presented here by comparing only the results obtained from AS at 15 and 45 min. An overview of the results is presented in Table 2. The difference between AS and FM is discussed in Section 3.2.

Tab. 2: Experimental results from ascending strokes

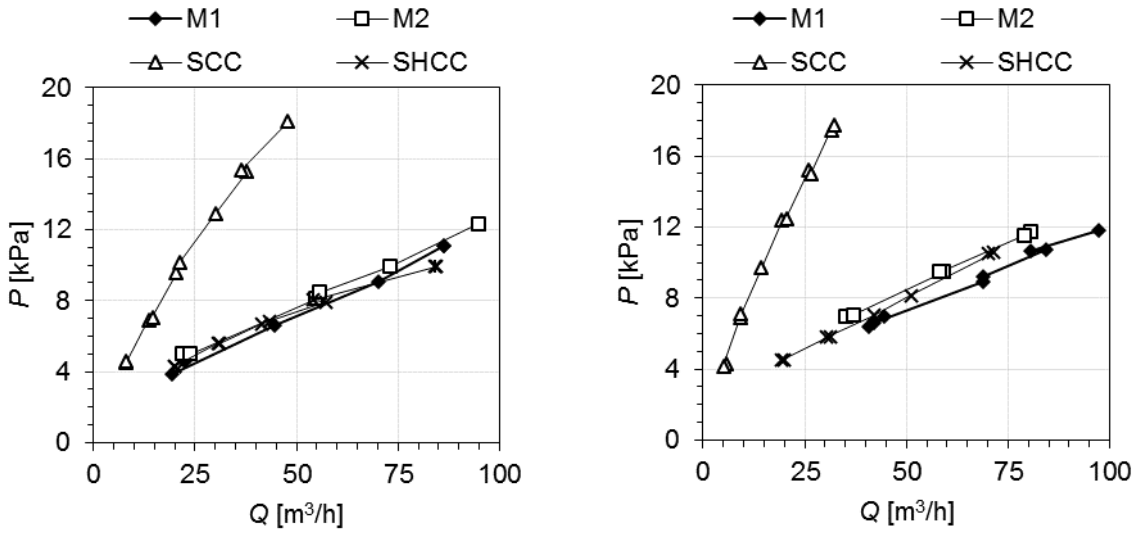
Mixture	Time [min]	Spread	SLIPER test	
		D [mm]	*a* [Pa]	*b* [Pa s/m]
M1	15	530	152	271
	45	430	157	279
	90	425	177	373
M2	15	435	177	277
	45	405	206	297
	90	385	244	307
SCC	15	618	154	938
	45	603	149	1383
	90	580	182	1457
SHCC	15	420	183	243
	45	425	137	329
	90	390	157	318

Table 2 also shows concrete spread diameter *D* obtained from the flow table and slump flow tests. Slump flow test (with inverted cone) was performed for the SCC mixture, while flow table test was used for testing the mixtures M1 and M2. For SHCC flow table test was used, however, without applying strokes.

3.1 Influence of concrete composition on its pumpability

It is not possible to describe the pumpability of concrete by using just one parameter. A straightforward representation involves pumping pressure *P* versus flow rate *Q* curve. A steeper *P*-*Q* curve means poorer pumpability [2,12]. Fig. 2 presents the *P*-*Q* curves for the mixtures under investigation as obtained from the SLIPER tests at the concrete age of 15 and 45 min. According to the depicted results, it can be concluded that the pumpability of the concretes decreases in the order M1, M2, SHCC and SCC. The steepness of the slope depends on the viscosity of concrete and/or that of the lubrication layer in the first place [8,10]. M1 mixture with rounded aggregates is easier to pump than similar OC mixture M2 containing crushed aggregates. This can be traced back to rounded aggregates facing less resistance from the mortar matrix during shear deformation and having less surface area to be covered with lubrifying material than crushed aggregates [8,15]. Moreover, crushed aggregates can interlock with each other and prevent the smooth flow of concrete. Conversely, although SCC is very flowable and self-compacting, relatively high pressures are needed to move the fresh material in the pipe in comparison to other compositions. The reasons for this, are the high plastic viscosity of SCC, its high adhesiveness to the pipe wall and its flow pattern (deep shear of the core) [6]. In contrast, the movement of SHCC through the pipe seems adequately characterised as plug flow: No pronounced LL is formed by SHCC during the SLIPER test. This is due to the lack of large aggregates and the relatively low water-to-powder ratio. In spite of that at the pipe interface a thin LL forms in SHCC as well, determining considerably the concrete pumpability. According to rotational viscometer tests [8], SHCC mixture possesses a similar plastic viscosity with that of M1 or M2. Moreover, Fig. 2 indicates that for SCC larger flow rates can be obtained at lower pumping pressures, despite the fact that SHCC shows a significantly higher yield

stress value and much thinner lubrication layer thickness in comparison to SCC. This interesting feature probably results from a very low viscosity of the thin lubrication layer which seems to be sufficient to provide a satisfactory concrete pumpability for SHCC. Furthermore, SCC, although very flowable, requires higher pumping pressures due to its relatively high plastic viscosity.



a) at 15 min b) at 45 min

Fig. 2: Pressure-flowrate (*P*-*Q*) curves for different mixture compositions for the case AS

Fig. 3 shows the top-view of SLIPER pipe after performing the SLIPER test for different compositions. It can be observed that the formation of LL, inclusively its thickness and physical characteristics are strongly dependent on the concrete composition. Recalling the results from Fig. 2, on one hand, it can be observed that the mixtures M1, M2 and SHCC show a comparable pumpability, despite the fact that the thickness of LL in case of SHCC is clearly lower.

a) M1 b) M2 c) SCC d) SHCC

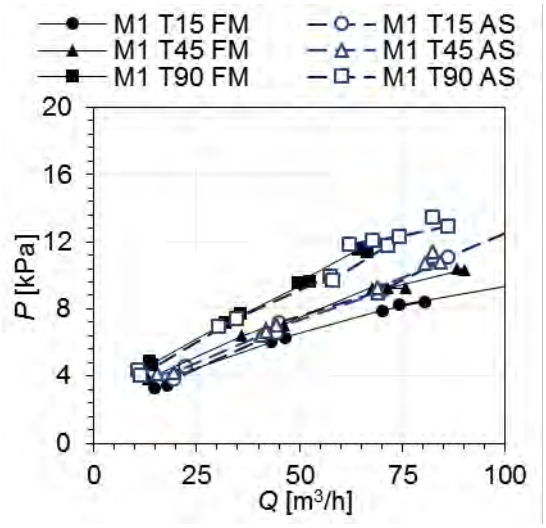
Fig. 3: Formation of lubrication layer in SLIPER for various types of concrete

The LL thickness of SCC seems to be higher than that of SHCC, although SCC is more difficult to pump. The flow pattern of concrete in case of SCC can be termed as a dynamic system with deformation throughout the concrete body due to its very low yield stress. In contrast, the PVA fibers contained by SHCC lead to a dense network which helps holding SHCC as a single body (plug). This results in a single plug-flow of SHCC surrounded by very thin film. As the deformation occurs basically in the thin film of LL, higher flow rates can be obtained at lower pressures. Therefore, the LL

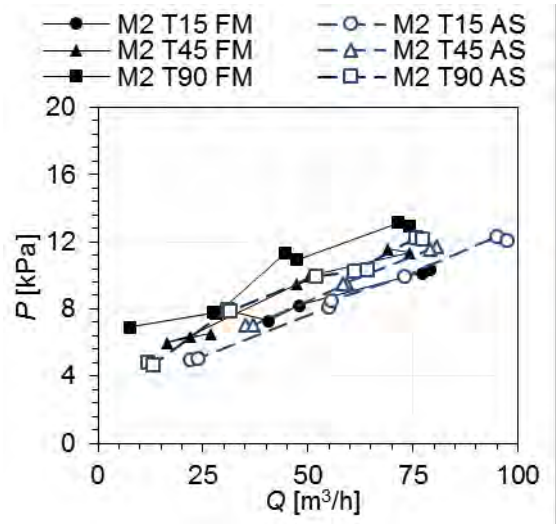
considered as decisive parameter regarding the concrete pumpability has to be treated with care depending on the concrete composition.

3.2 Understanding formation of lubrication layer using SLIPER strokes

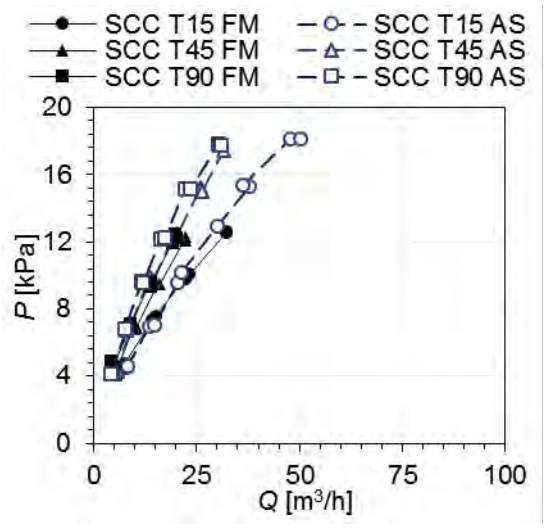
The results of tests with ascending strokes (AS) and free strokes (FM) are presented in Fig. 4.The differences between FM and AS can be traced back to the influence of LL formation in the pipe.



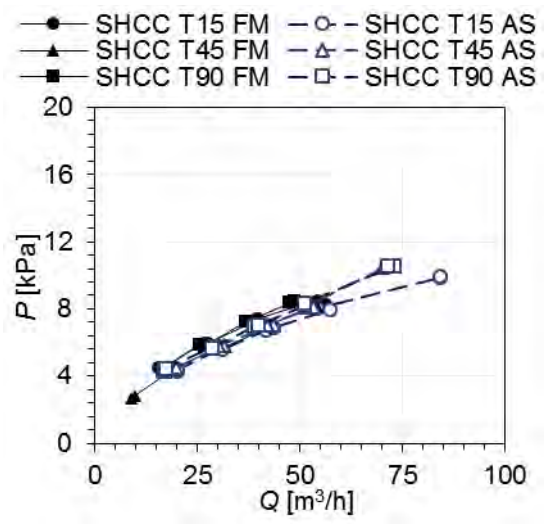
a) M1



b) M2



c) SCC



D) SHCC

Fig. 4: *P-Q* curves for indentifying presence of LL (test results with and without free strokes)

In case of M1 only minor influence of LL can be observed. The pressures measured with initial weights (in the flow rate range below 40 m^3/h) are slightly higher than that of AS. In case of M2 with crushed aggregate the difference between FM and AS is much

more pronounced. Higher pressures were needed for lower flow rate during FM at all points of time. This indicates that M2 undergoes significant changes under the influence of the pressure induced shear (particle migration and aggregate interlocking) leading to higher pressure deviations. In case of SHCC both at 15 and 45 min FM pressures are higher than that of AS indicating the formation of LL. In contrast to the other mixtures, the pressures measured for SCC during FM tests are not higher than those recorded in AS experiments. The slope of linearly approximated *P*-*Q* curve is not the only indicator for the existence of LL. If no (pre-shearing) free strokes prior to measurements are conducted, no pronounced LL forms prior to FM. This means that the measured *P*-*Q* results might not be closely bound and thus the difference in scattering of the *P*-*Q* results during FM and AS should indicate the influence of LL. To study this, the R-squared values and their averages were calculated separately for each concrete as presented in Table 3.

Table 3: R-squared values for tested fresh concrete mixtures in FM and AS cases

	15			45			90			Average RSQ		
Mix	**FM**	**AS**	**Δ**	**FM**	**AS**	**Δ**	**FM**	**AS**	**Δ**	**FM**	**AS**	**Δ RSQ**
M1	0.98	0.99	0.01	0.97	0.96	0.01	0.96	0.97	0.01	0.97	0.97	0.01
M2	0.91	0.97	0.06	0.89	0.83	0.06	0.93	0.92	0.00	0.91	0.91	0.04
SCC	0.99	0.98	0.01	1.00	0.98	0.01	1.00	0.98	0.02	0.99	0.98	0.01
SHCC	0.96	0.98	0.02	0.99	0.97	0.02	0.99	1.00	0.01	0.98	0.98	0.02

In the case of M1 and SHCC, the average changes in R-squared values are low, showing a negligible scattering of measured pressures. This indicates that the LL builds up quickly and that thereafter, the flow occurs largely due to slippage. In contrast, M2 has an average change in R-squared value of 0.04 and even higher for the measurements at 15 and 45 minutes. This indicates a higher sensitivity to the applied pressure. SCC mixture shows very low average changes in R-squared values which points to reduced uncertainty in measuring pumping pressure. This probably originates from the particularity of SCC's flow, i.e. the deep shear in the concrete bulk and relatively high stickiness of the mortar matrix. Thus, no serious changes in the evolution of *P*-*Q* curve occur due to the formation of LL.

4. Conclusions

In this work, a simple experimental method to estimate the type of flow and uncertainties in the magnitude of the pressure due to formation of lubrication layer was proposed on the basis of SLIPER measurements. Furthermore, the characteristic differences in pumpability of four different compositions were investigated. Finally, new approach to estimate the uncertainties of discharge pressures was suggested. From the study at hand following conclusions can be drawn:

- Relatively simple model (plug flow+LL) can be used for prediction of discharge pressures when pumping ordinary concretes M1 and M2 as well as SHCC. More complex model (plug flow+LL+shearing flow) is appropriate for SCC;
- Uncertainty in estimating pumping pressure is low in case for low for M1, SHCC and SCC, but relatively high for M2 mixture (ordinary concrete with crushed aggregates);
- SCC, though very flowable but with elevated plastic viscosity value, requires higher pumping pressures than that for pumping SHCC and ordinary concrete;

- Thin lubrication layer is enough to provide an increased pumpability of SHCC irrespective of its relatively high yield stress.

References

[1] R. Browne, P. Bamforth, Tests to establish concrete pumpability, ACI J. 74 (1977) 193–203.

[2] D. Kaplan, F. de Larrard, T. Sedran, Design of concrete pumping circuit, ACI Mater. J. 102 (2005) 110–117.

[3] I.S. Jacobsen, S.F. Lee, L. Haugan, Pumping of concrete and mortar – State of the art, Oslo, 2008.

[4] C.F. Ferraris, Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State-of-the-Art Report, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 104 (1999) 461–478. doi:10.6028/jres.104.028.

[5] Ó.H. Wallevik, J.E. Wallevik, Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1279–1288. doi:10.1016/j.cemconres.2011.01.009.

[6] D. Feys, Interactions between Rheological Properties and Pumping of Self-Compacting Concrete, PhD thesis, Gent University, 2009.

[7] K. Kasten, H.-J. Wirschung, C. Klafszky, Betontechnologie für Betonpumpen, Technischer Bericht, Aichtal, 2011.

[8] E. Secrieru, M. Butler, V. Mechtcherine, Prüfen der Pumpbarkeit von Beton – Vom Labor in die Praxis, Bautechnik. 11 (2014) 797–811.

[9] K. Kasten, Gleitrohr – Rheometer, Ein Verfahren zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Dickstoffen in Rohrleitungen, PhD thesis, TU Dresden, 2010.

[10] V. Mechtcherine, V.N. Nerella, K. Kasten, Testing pumpability of concrete using Sliding Pipe Rheometer, Constr. Build. Mater. 53 (2014) 312–323.

[11] D. Feys, G. De Schutter, R. Verhoeven, Parameters influencing pressure during pumping of self-compacting concrete, Mater. Struct. 46 (2013) 533–555.

[12] M. Choi, N. Roussel, Y. Kim, J. Kim, Lubrication layer properties during concrete pumping, Cem. Concr. Res. 45 (2013) 69–78.

[13] H.D. Le, Etude de l'effet de la couche limite sur les profils de vitesses du béton pompé, Université Cergy-Pontoise, 2014.

[14] S.D. Jo, C.K. Park, J.H. Jeong, S.H. Lee, S.H. Kwon, A Computational Approach to Estimating a Lubricating Layer in Concrete Pumping, Tech Sci. Press. 27 (2012) 189–210.

[15] C.-A. Graubner, T. Proske, Einfluss von Form und Größe der Gesteinskörnungen auf den erforderlichen Mehlkorngehalt und die Festbetoneigenschaften von selbstverdichtendem Beton: Schlußbericht für den Zeitraum: 01.03.03 bis 31.05.04 zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die AiF, 2004.

Authors:

M.Sc. Venkatesh Naidu Nerella
Institut für Baustoffe
Technische Universität Dresden
01062 Dresden
venkatesh_naidu.nerella1@mailbox.tu-dresden.de

Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine
Institut für Baustoffe
Technische Universität Dresden
01062 Dresden
mechtcherine@tu-dresden.de

M.Sc. Egor Secrieru
Institut für Baustoffe
Technische Universität Dresden
01062 Dresden
egor.secrieru@tu-dresden.de

Herrmann, J., Rickert, J.

Influences of fly ash on rheological properties of fresh cement paste and on cement's interactions with superplasticizers

1 Introduction

The particles of siliceous fly ash (termed fly ash hereafter) are predominantly glassy-amorphous and of spherical shape. Fly ash particles with a non-spherical shape, with readily soluble surface coatings, and/or cellular carbonic residue with a large specific surface area (residual coke) can influence the performance of fly ash cement as well as the performance of concrete admixtures [1-4]. The most frequently used group of concrete admixtures are superplasticizers, nowadays especially superplasticizers based on polycarboxylate ethers [5].
Influences of the particle size distribution of fly ash, of readily soluble surface coatings, and of residual coke on rheological properties of fly ash cement paste as well as on the cement's interactions with superplasticizers based on polycarboxylate ethers were determined.
Investigations were carried out on cements all containing identical clinker and sulphate agent. The type and proportion of fly ash in cement were varied systematically. Rheological properties, the zeta potential, and the composition of the pore solution of fresh cement paste as well as the sorption behaviour of the superplasticizers and also their dispersing effect and the duration of plastification were tested.

2 Experimental programme
2.1 Materials

The two fly ashes used met the requirements of EN 197-1 on siliceous fly ash (V). Their characteristic values necessary for the discussion of the results are shown in **Tab. 1**.

Tab. 1:
Characteristic values of the fly ashes (V)

	react. SiO_2	react. CaO	free lime	LOI	TOC	BET	x'	n
	mass %					cm^2/g	µm	-
V11	37.8	4.0	0.4	1.2	0.9	7362	30.0	0.90
V21	38.8	4.0	0.3	3.6	3.3	17399	25.4	0.79

TOC: Total Organic carbon (EN 13639); BET: specific surface area (ISO 9227, N_2)
x' / n: position parameter / slope acc. Rosin-Rammler-Sperling-Bennet distribution

At comparable chemical compositions, the fly ash V11 was coarser (larger x') and its particle size distribution was narrower (larger n). This fits the observation by electron microscopy that V11 exhibited more larger and non-spherical agglomerates of sintered particles than V21. The differences in the BET specific surface areas of V11 and V21 resulted mainly from differences in the contents of residual coke. The residual coke content was quantified by the content of TOC (total organic carbon).

Portland cement CEM I 42,5 R (CEM I) in accordance with EN 197-1 was used as reference cement and for the production of the cements with fly ash. The fly ash cements were made in laboratory-scale by mixing the CEM I with the particular fly ash. The cements contained 20 or 35 mass % fly ash (Portland-fly ash cement CEM II/A-V or CEM II/B-V) or 55 mass % fly ash (Pozzolanic cement CEM IV/B (V)). The cements met the requirements of EN 197-1. Their characteristic values necessary for the discussion of the results are shown in **Tab. 2**.

Tab. 2:
Characteristic values of the cements

		proportion of V in cement, mass %						
		0	20		35		55	
		CEM I	V11	V21	V11	V21	V11	V21
x‘	µm	19.7	19.9	19.3	21.7	20.2	23.3	20.7
n	-	0.85	0.86	0.86	0.86	0.84	0.86	0.79
BET	cm²/g	12478	n. d.	n. d.	10277	13640	9487	14842

x' / n: position parameter / slope acc. Rosin-Rammler-Sperling-Bennet distribution ;
BET: specific surface area (ISO 9227, N_2); n. d.: not determined

Two commercially available superplasticizers in accordance with EN 934-2 were used. Both based on polycarboxylate ethers and were termed as PCE11 and PCE22. By the particular manufacturer, PCE11 was recommended for the use in ready-mixed concrete, and PCE22 for precast concrete.
To prepare fresh cement paste, deionized water and cement (w/c = 0.35; T ≈ 20°C) were mixed in a mortar mixer in accordance with EN 196-1 at approximately 140 rpm for 30 s. A break of approximately 30 s was taken to reincorporate the material that had adhered at the bottom and the walls of the mixing bowl into the fresh cement paste. Mixing was re-started for 90 s. Superplasticizer was added approximately 90 s after the water addition and mixed for approximately 60 s. The total mixing time was thus always 120 s. Quantities of superplasticizer added refer to its dry material content and with respect to the mass of the cement. The quantity of water within the superplasticizer was taken into account for the quantity of mixing water. For each dosage of superplasticizer, a fresh cement paste was prepared to maintain uniform influence on the hydration and sorption processes.

2.2 Methods

Rheological properties of fresh cement paste and the dispersing effect of the superplasticizers were determined using a rotational rheometer for building material suspensions. Immediately after mixing, the sample was filled into the rheometer's vessel and a paddle was inserted into it. The vessel rotated at 60, 80, 100, 80, and 60 rpm for 5 min each and the torque was measured via the paddle. The torque at 80 rpm at approx. 20 min was defined as shear resistance. If the shear resistance could not be signifycantly further reduced by an increasing dosage of superplasticizer, the particular saturation dosage (SD) had been reached.
The zeta potential of fresh cement paste was determined approximately 15 min after water addition using an electro-acoustic measurement device [6].
The consistency of fresh cement paste was determined using a mini-slump flow test on the basis of EN 12350-8 with a mini-slump cone in accordance with EN 1015-3 on a glass plate. Between the tests, the sample was stored at approx. 20°C in a plastic bowl

covered with a damp cloth to avoid evaporation. Prior to testing, the sample was homogenized by stirring it up with a spoon.
To separate the pore solution, fresh cement paste was vacuum-filtrated for approx. 60 s using a Buchner funnel with a blue-ribbon filter. Separated pore solution was filtered by a 0.45 µm syringe filter and stored flushed with argon in sealed tubes cold and in the dark until the analyses were conducted within the following week. The concentration of OH^- was determined by dynamic equivalence point titration with hydrochloric acid. Using ion chromatography, the concentrations of Cl^- and SO_4^{2-} as well as Na^+, K^+, and Ca^{2+} (acidified with hydrochloric acid) were determined. The TOC content was determined in accordance with EN 1484. Via depletion method, the difference between the determined TOC content and the content added by the addition of the superplasticizer was calculated as the quantity of superplasticizer sorbed (i.e. adsorbed and intercalated [7]). The TOC content of the particular pore solution without superplasticizer was taken into account.

3 Results and discussion

3.1 Influences of fly ash on rheological properties of fresh cement paste

The shear resistance of fresh cement paste as a function of the type and proportion of fly ash in the cement is shown in **Fig. 1** on the left side. The particular water demand for standard consistency according to EN 196-3 is given in brackets. On the right side of **Fig. 1** the dependency of the shear resistance on the water demand as well as that of the water demand on the slope of the cement's particle size distribution are shown.

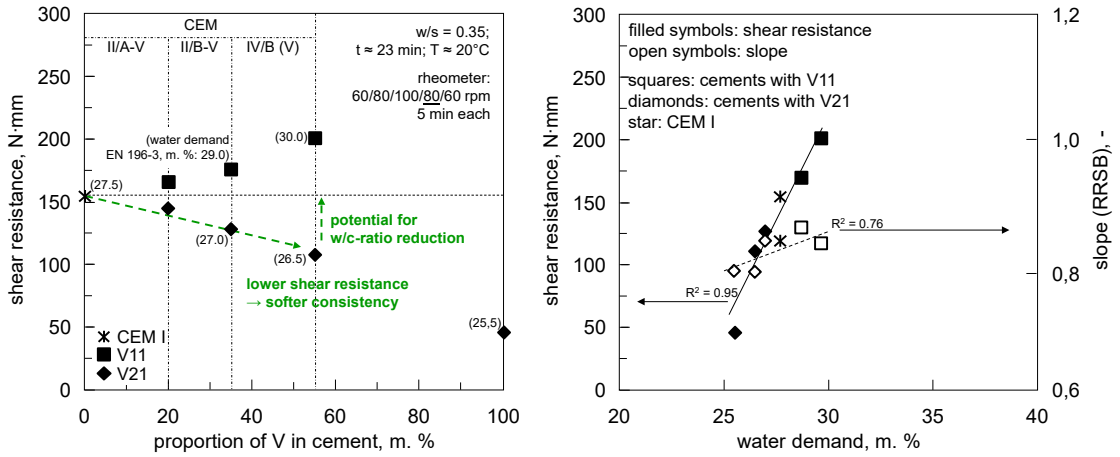


Fig. 1:
Shear resistance of fresh cement paste as a function of the type and proportion of fly ash in the cement (left) as well as dependencies of shear resistance on the cement's water demand and on the slope of its particle size distribution (right).

With an increasing proportion of fly ash V11 in the cement, the shear resistance of the corresponding fresh cement paste increased (**Fig. 1**, left side) due to an increased water demand of the particular cement (**Fig. 1**, left and right side). The increased water demand is attributed mainly to the increased slope of cement's particle size distribution (**Fig. 1**, right side). In general, an increased slope is related to a narrower particle size distribution and so to a decreased packing density. In consequence, the beneficial filler and ball-bearing effects usually attributed to fly ash were repealed by the non-spherical agglomerates in V11 (cf. **2.1**).

Fly ash V21 with fewer agglomerates and a broader particle size distribution generated a lower water demand of the particular cement, in spite of the higher residual coke content and the increased specific surface area. At equal w/c ratio, the corresponding fresh cement paste exhibited a lower shear resistance and a softer consistency, respectively. At comparable consistency, the w/c ratio of fresh cement paste with these fly ash cements could be reduced. A reduced w/c ratio decreases the tendency of segregation of fresh concrete if superplasticizers are used and always enhances the durability of concrete.

3.2 Influences of fly ash on the pore solution composition and on the zeta potential of fresh cement paste

The ionic composition of the pore solution of fresh cement paste as a function of the type and proportion of fly ash in the cement is shown in **Fig. 2** on the left side. On the right side of **Fig. 2** the zeta potential of the particular fresh cement paste is shown.

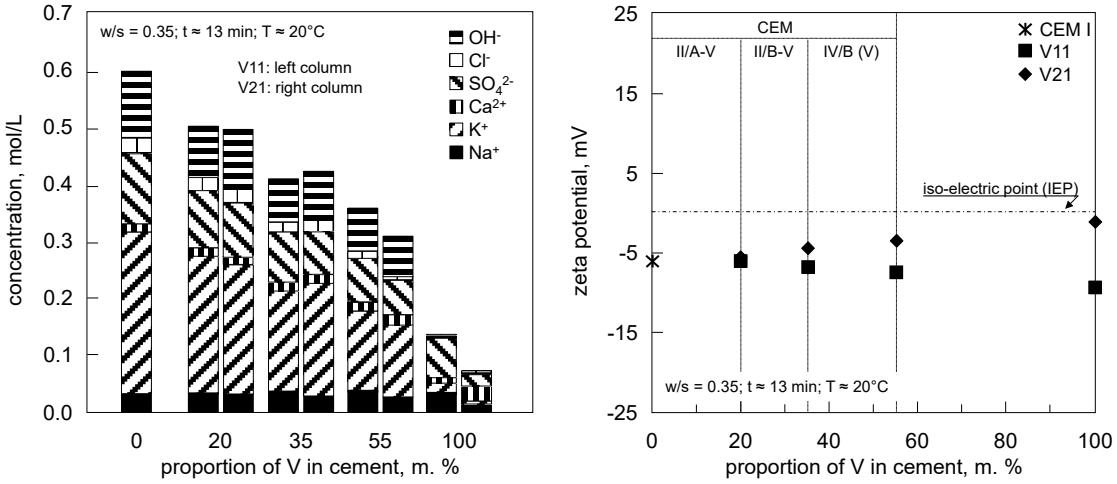


Fig. 2:
Ionic composition of pore solution (left) and zeta potential (right) of fresh cement paste as a function of the type and proportion of fly ash in the cement

Soluble surface coatings on the fly ash particles contributed to the ion concentration of the pore solution, which were higher than the expected dilution generally familiar from the clinker substitution by e.g. limestone or granulated blastfurnace slag [8]. In particular, V11 exhibited readily soluble sodium sulphates (**Fig. 2**, left side). During the test duration of 120 min after water addition, the particular ion concentration remained almost constant.
The zeta potential of the fresh cement paste with CEM I was slightly negative (**Fig. 2**, right side). Proportions of fly ash up to 20 mass % in the cement (CEM II/A-V) did not significantly influence the zeta potential of the corresponding fresh cement paste. Larger proportions of V11 in the cement shifted the zeta potential to slightly more negative values due to the relative increase of SO_4^{2-} in the pore solution. Due to lower SO_4^{2-} concentrations in the pore solution, increasing proportions of V21 in the cement shifted the zeta potential to the iso-electric point.

3.3 Sorption behaviour and dispersing effect of superplasticizers

The sorption behaviour of the superplasticizers and their particular dispersing effect as a function of the quantity added as well as of the type and proportion of fly ash in the cement are shown in **Fig. 3**. The dotted lines indicate complete sorption.

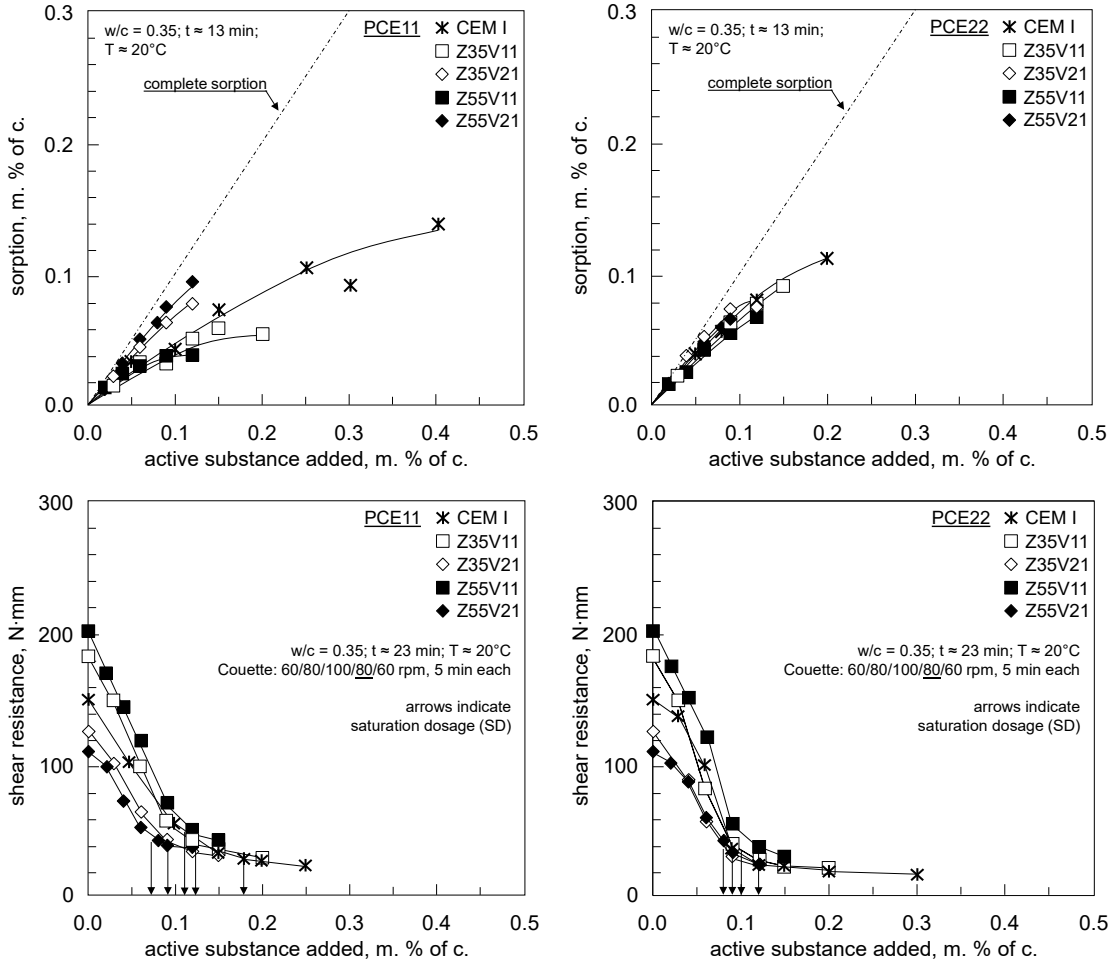


Fig. 3:
Sorption behaviour and dispersing effect of superplasticizer as a function of the quantity added as well as of the type and proportion of fly ash in the cement

The upper left side of **Fig. 3** shows that lower negatively charged PCE11 sorbed moderately along with the Portland cement (CEM I). Due to the high concentration of SO_4^{2-} in the pore solution of the fresh cement paste and its negative zeta potential (cf. **Fig. 2**), the majority of PCE11 remained in the pore solution (depot effect). PCE11 also sorbed moderately with increasing proportion of V11 in the cement due to the still high level of SO_4^{2-} in the pore solution and the more negative zeta potential of the fresh cement paste (cf. **3.2**). Lower concentrations of SO_4^{2-} in the pore solution of fresh cement paste with cement with V21 and its increased specific surface area led to an increased sorption of PCE11. Compared to PCE11, the sorption of more negatively charged PCE22 was higher and almost identical along with all cements tested (upper right side of **Fig. 3**).
On the lower left side of **Fig. 3** the particular dispersing effect of PCE11 is shown. Due to its moderate sorption along with the CEM I, its plasticizing effect was also moderate.

With increasing proportion of V11 in the cement, the sorption of PCE11 was also moderate, but due to the reduced proportion of initial hydration products in fresh cement paste, the dispersing effect of PCE11 increased. Consequently, the saturation dosages decreased. Compared to V11, an increasing proportion of V21 in the cement led to a softer consistency of the particular fresh cement paste and, in combination with the stronger sorption, to a stronger dispersing effect of PCE11. Significant influences of the residual coke content could not be determined.

3.4 Time- dependent sorption behaviour and duration of plastification

The time- dependent sorption behaviour of the superplasticizers and the particular duration of plastification as a function of the type and proportion of fly ash in the cement are shown in **Fig. 4**. The quantity of admixture added was always 90% of the particular saturation dosage (cf. **Fig. 3**).

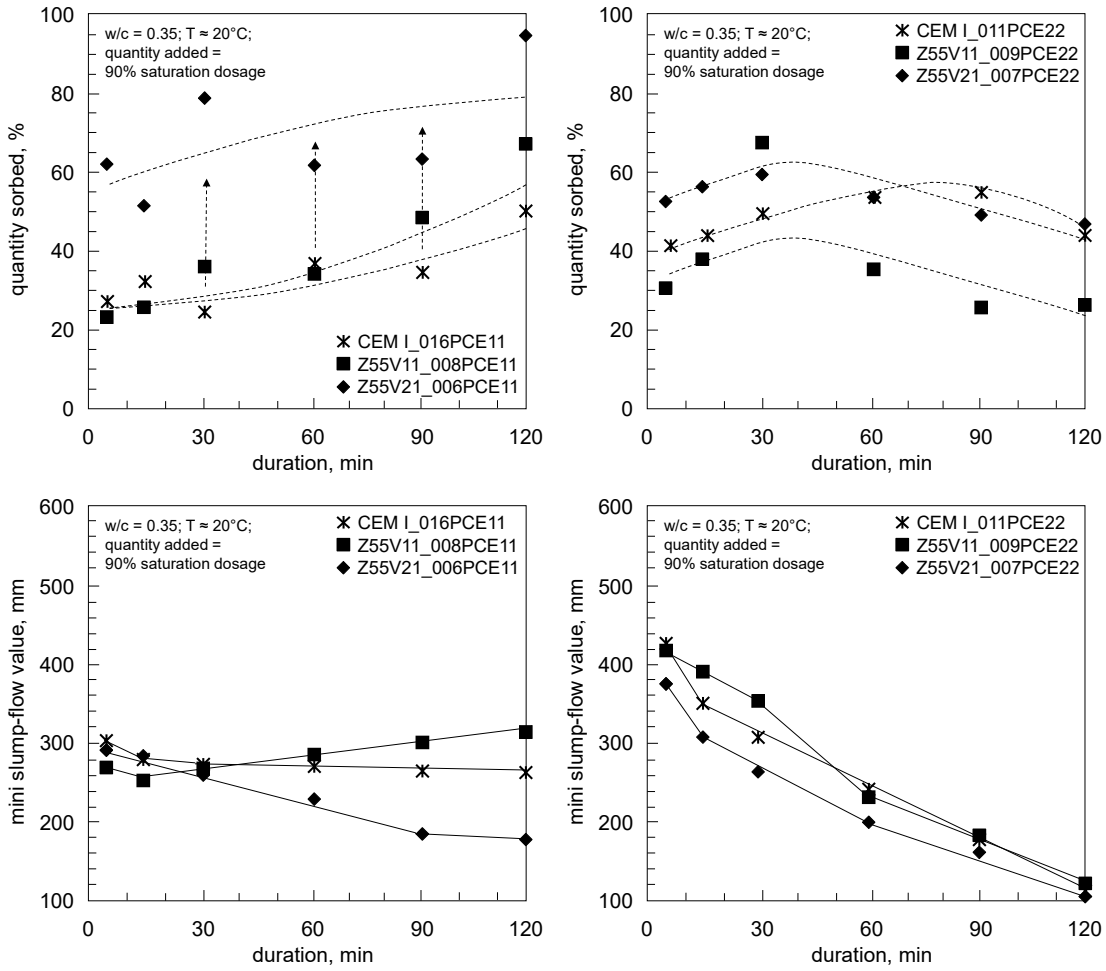


Fig. 4:
Time-dependent sorption behaviour of superplasticizer and duration of plastification as a function of the type and proportion of fly ash in the cement

The upper left side of **Fig. 4** shows that PCE11 initially remained in the pore solution to a large extent along with the CEM I and also with the cement with 55 mass % V11 (Z55V11) due to the depot effect (cf. **3.3**). With the test duration, sorption of PCE11 increased moderately leading to the long-lasting duration of plastification (lower left side

of **Fig. 4**). Along with Z55V21, the sorption of PCE11 increased noticeably with the test duration. Additionally, less PCE11 was necessary for dispersion of the fresh cement paste (cf. **3.3**). Consequently, marked stiffening of the fresh cement paste occurred with the test duration.
On the upper right side of **Fig. 4**, the time-dependent sorption of PCE22 is shown. Beginning from approximately 30 min, PCE22 seemed to desorb. An increased TOC content in the pore solution with time could be determined (not shown). Besides desorption of PCE22, also a loss of the side chains via hydrolyses of the ester bonds could be possible [10] and so an explanation for the increased TOC content in the pore solution. Both possibilities yielded to a loss in the dispersing effect of this PCE and in consequence to the significant stiffening the fresh cement paste (lower right side of **Fig. 4**).

4 Conclusions

For the rheological properties of the fly ash cement paste, the content of residual coke and so the specific surface area of the fly ashes were less significant than the cement's particle size distribution. The adjustment of the particle size distributions of fly ash and clinker yields to a softer consistency and less superplasticizer is necessary for dispersion. At comparable consistency, the w/c ratio can be decreased, leading to a reduced tendency of segregation of concrete if superplasticizers are used and always leading to an enhanced concrete durability.
For the interactions with the superplasticizers, the content of residual coke in the fly ashes was less significant than the readily soluble surface coatings. In presence of readily soluble sulphates, the SO_4^{2-} concentrations in the pore solutions of the fly ash cements were in the range of the Portland cement pore solution. Therefore, especially low charged PCE (for ready-mixed concrete) remained in pore solution to a greater extent inducing consistency retention. Cements with fly ash with fewer readily soluble sulphate-based surface coatings and an increased specific surface area due to residual coke sorbed higher quantities of such PCE. Hence, consistency loss occurred.
In comparison with the PCE for ready-mixed concrete, the more negatively charged PCE for precast concrete always sorbed to a greater extent, more or less independent on the type and proportion of fly ash in cement. The particular cement paste always exhibited a distinct consistency loss.

Acknowledgement

The IGF project 16276 N of VDZ gGmbH was sponsored by the Federal Ministry of Economics and Energy through the Federation of Industrial Cooperative Research Associations as part of the program to promote the Joint Industrial Research (IGF) based on a decision of the German Bundestag.

References

[1] Diamond, S.: Particle morphologies in fly ash, *Cement and Concrete Research* 16 (1986), pp. 569-579

[2] Diamond, S.*:* Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solution of cement-flyash pastes, *Cement and Concrete Research* 11 (1981), pp. 383-394

[3] Lee, S. H.: Characterisation of fly ash directly collected electrostatic precipitator, *Cement and Concrete Research* 29 (1999), pp. 1791-1797

[4] Lee, S. H.: Effects of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement paste, *Cement and Concrete Research* 33 (2003), pp. 763-768

[5] Schröter, N. und Fischer, P.: Entwicklungen und Trends bei Betonzusatzmitteln, *beton* 60 (2010) 6, pp. 226-231

[6] Duhkin, A. S. and Götz, P. J.: *Ultrasound for characterizing colloids*, Amsterdam : Elsevier, 372 pp.

[7] Flatt, R. J. and Houst, Y. F.: A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research* 31 (2001), pp. 1169-1176

[8] Herrmann, J. und Rickert, J.: Einfluss des Zementhauptbestandteils Kalkstein bzw. Hüttensand auf die Rheologie von Zementleim und Beton sowie Wechselwirkungen mit Fließmitteln, in: Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg) *18. Internationale Baustofftagung ibausil* (Weimar, 12.-15.09.2012), Weimar, 2012, Tagungsbericht Bd. 1, S.780-787

[9] Diamond, S.: The status of calcium in pore solutions of mature hardened portland cement paste, *Il Cemento,* 74 (1977) 4

[10] Flatt, R. J. and Schober, I.: Superplasticizers, in: Roussel, N. (ed.) *Understanding the Rheology of Concrete*, Woodhead Publishing, 2012, pp.144-208

Authors:

M.Eng. Dipl.-Ing. (FH) Jens Herrmann jens.herrmann@vdz-online.de
Dr.-Ing. Jörg Rickert

VDZ gGmbH
Research Institute of the Cement Industry
Tannenstrasse 2
D-40476 Duesseldorf

Schmidt, W., Peters, S., Kühne, H.-C.

Einfluss der Partikelvolumenfraktion auf die Rheologie und die Effektivität von Polysaccharid-Stabilisierern in Gegenwart von Polycarboxylatether-Fließmitteln

1. Einleitung

Für fließfähige Betone sind die Verarbeitungseigenschaften zentrale Entwurfsparameter die auch die Leistung im erhärteten Zustand mitbestimmen. Wesentliche Impulse in der Betontechnologie sind durch Fortschritte bei Fließmitteln (FM) innerhalb der vergangenen Jahrzehnte, da diese Zusatzmittel die Verarbeitungseigenschaften in gewissen Umfang vom Wassergehalt entkoppeln können [1]. Die für zementgebundene Systeme relevanten rheologischen Parameter sind die Fließgrenze (τ_0) und die plastische Viskosität (η_{pl}). τ_0 beschreibt die Mindestspannung, die überschritten werden muss, um Fließen zu erzeugen. η_{pl} beschreibt den Widerstand des fließfähigen Systems gegenüber einer Scherverformung.
Betone stellen allerdings mehrphasige und multiskalige, grob disperse Systeme dar, welche sich rheologisch nicht ausreichend erfassen lassen. Rheologische Eigenschaften von Betonen können sich durch Änderung der Umgebungsbedingungen stark verändern. Hierfür ist unter anderem die empfindliche Wechselwirkung zwischen FM und Zement während der Hydratation verantwortlich. Da die Funktionalität von FM von deren Adsorption auf frühen Hydratationsphasen abhängt, verändern alle Effekte, die sich auf den zeitlichen Verlauf der frühen Hydratation auswirken, automatisch die rheologischen Eigenschaften und deren Verlauf im zementgebundenen System [2-4]. Solche ungewollten Änderungen bei Zementhydratation können sowohl mangelnde Fließfähigkeit als auch Sedimentation hervorrufen.
Stabilisierer als Zusatzmittel (ST) können dabei helfen, die Fließeigenschaften zu stabilisieren und ungewollten Verlust der Fließeigenschaften oder Entmischungen effektiv zu vermeiden. Deshalb werden deren Funktionsweisen in zementgebundenen Systemen zunehmend Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen [5-15]. Üblicherweise werden im Beton Polysaccharide verwendet, so zum Beispiel Zellulose, Stärke oder Sphingane. Je nach Molekulargewicht, Molekülgröße, angekoppelte Ladungen beeinflussen sie die Rheologie von zementgebundenen Systemen unterschiedlich. Stabilisierungsmechanismen können auf der Wasserbindekapazität [5, 7], der Viskositätserhöhung der flüssigen Phase [8, 15], Verarmungskräften [9, 14] oder auf Wechselwirkungen mit Partikeln aufgrund der reinen Polymergröße von mehreren hundert Nanometern [8, 9] beruhen. Nicht vollständig in Lösung gegangene Polymerknäuel können noch deutlich größer sein.
Häufig werden ST insbesondere dann eingesetzt, wenn komplexe Anforderungen an die Rheologie gestellt werden, weswegen sie sehr häufig in Kombination mit FM eingesetzt werden. Der kombinierte Einsatz von ST und FM kann einen entscheidenden Einfluss auf deren Wirksamkeit haben. So beeinflusst zum Beispiel das Sphingan Diutan Gum die Viskosität einer Porenlösung sehr deutlich wenn kein FM im System ist, während Stärke ohne Gegenwart von FM kaum mit der Porenlösung wechselwirkt. Bei steigendem Anteil an Feststoffpartikeln wird Stärke jedoch zunehmend wirksam. Trotz dieser unterschiedlichen Wirkweisen verhalten sich beide ST in Gegenwart von FM sehr ähnlich [9, 13].

Hieran wird deutlich, dass zur Beurteilung der Leistung von ST eine Unterscheidung zwischen Systemen mit und ohne FM notwendig ist, und dass ebenfalls die Feststoffvolumenfraktion Φ_P der Partikel berücksichtigt werden muss. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass Wechselwirkungen zwischen großen Polymeren und Partikeln stattfinden können. Die vorliegende Studie zielt darauf ab, diese Einflüsse für verschiedene Polysaccharide in Systemen mit und ohne FM zu evaluieren.

2. Versuche

2.1 Materialien und Versuchsaufbau

Die Untersuchungen wurden in wässrigen Systemen und in Zementleimen mit Feststoffvolumenfraktionen (Φ_P) von 25 % und 40 % durchgeführt. Es wurde CEM I 42,5 R mit einer Dichte von 3125 kg/m³ verwendet. Die Untersuchungen wurden mit Diutan Gum und unterschiedlich modifizierten Stärken durchgeführt. Bei den Stärkevarianten wurde zwischen hydroxypropylierter Stärke mit niedrigem (ST-npg) und hohem (ST-hpg) Modifizierungsgrad unterschieden. Weitere Variationen waren kationische (ST-kat) und anionische Stärke (ST-an). Diese wurden so dosiert, dass sich im wässrigen System für jede ST-Variante eine Viskosität von 3.5 Pa·s ergab. Diese Dosiermenge bezogen auf das Zugabewasser wurde für die Zementleimsuspensionen konstant gehalten. Hierdurch können die Einflüsse der Partikel unmittelbar beobachtet werden. Die Dosiermengen sind in Tabelle 1 enthalten.
Weiterhin wurden die Suspensionen mit Φ_P = 40 % bei unterschiedlichen FM-Dosierungen untersucht. Bei geringerem Φ_P war eine Untersuchung nicht möglich, da die durch das FM herabgesetzte Fließgrenze zu instabilen Systemen führte, welche rheometrisch nicht zu analysieren sind. Es wurden Zementleime mit FM-Dosiermengen von 0 %, 0,1 %, 0,5 % und 1,0 % hergestellt. Bei dem verwendeten FM handelt es sich um reines Polycarboxylatether-basiertes FM (PCE) mit hoher Ladungsdichte.

2.3 Rheometrische Untersuchungen an Zementleim

Es wurde ein Couette-Rheometer (Schleibinger Viskomat NT) für die Untersuchungen verwendet. Hierzu wurde mit einer Doppelspalt-Korbzelle gearbeitet. Diese erlaubt Messungen an Mörteln bis zu 1-2 mm Korngröße sowie eine Umrechnung der Drehmomente und Schergeschwindigkeiten in Scherspannungen und Scherraten, wodurch sich η_{pl} und τ_0 in physikalisch echten Einheiten ausdrücken lassen.
Zur Vermeidung von starken Beeinflussungen der Zementhydratation durch zu hohe Scherraten und lange Messzeiten, wurde ein Rampenprofil verwendet, welches einen guten Kompromiss zwischen Messpräzision und Systembeeinflussung darstellt. Dieses ist in Tabelle 2 dargestellt.
Für die Auswertung wurden die Suspensionen vereinfacht als Bingham-Fluide betrachtet. Obwohl in einigen Systemen scherverdünnende Effekte beobachtet werden konnten, war der Bingham-Ansatz ausreichend genau und konnte das Verhalten der Suspensionen gut abbilden. Der Vorteil dieser Auswertung ist die bessere Vergleichbarkeit der Fließparameter. Allerdings führt der vereinfachte Bingham Ansatz dazu, dass bei Zementleimen mit hohen PCE-Dosierungen und sehr geringem τ_0 die Ausgleichgerade zur Ermittlung des Schnittpunkts mit der Ordinate teilweise zu negativen Werten führte. In der Theorie sind negativen Werte für τ_0 nicht begründbar. Es kann aber postuliert werden, dass solche Werte auf sehr geringe Werte für τ_0 hinweisen und das gewählte Modell und die Konvertierung der Gerätemesswerte nicht

ausreichend genau sind. In Ermangelung eines Korrekturwertes wurden die negativen Werte für τ_0 beibehalten um einen qualitativen Vergleich zu ermöglichen.

Tabelle 1
Verwendete Stabilisierermodifikationen und Dosiermengen für η_{pl} = 3.5 mPa·s

	Diutan gum	Stärke mit niedrigem Modifizierungsgrad	Stärke mit hohem Modifizierungsgrad	Anionische Stärke	Kationische Stärke
Abkürzung	ST-DG	ST-npg	ST-hpg	ST-an	ST-kat
Erforderliche Dosierung für η_{pl} = 3.5 mPa•s in Wasser [M.- %]	0.04 %	0.84 %	1.3 %	0.44 %	1.04 %

Tabelle 2
Messprofil für rheometrische Messungen an Zementleimen.

Scherprofil	Aufwärtsrampe	Plateau	Abwärtsrampe
Zeit	0 s - 30 s	30 s - 60 s	60 s- 240 s
(max.) Scherrate [1/s]	0 - 73,5	73,5	73,5 - 0

2.2 Herstellen der Mischungen

Für alle Mischungen mit ST wurde dieser zunächst mit dem Zugabewasser in einem Küchenmixer vorhomogenisiert, so dass keinerlei ungelöste Partikel der pulverförmig vorliegenden ST vorlagen. Das Mischen der Zementleime erfolgte in einem Mörtelmischer. Nach 30 s Trockenmischung wurde das Wasser ggf. mit ST hinzugegeben, und es wurde für weitere 3 Minuten gemischt. Bei Mischungen mit PCE wurde dieses nach 2 Minuten in die laufende Mischung hinzugegeben. Die Versuche wurden nach ca. 10 Minuten ab Wasserzugabe durchgeführt. Hierdurch wurde vermieden, dass Einflüsse von Thixotropie und einem noch instabilen Gleichgewicht aus Ettringitbildung und PCE-Adsorption die Reproduzierbarkeit herabsetzten.

2.4 Setzfließmaßversuche

Zusätzlich zu den Rheometerversuchen wurden Setzfließmaßversuche mit dem Hägermannkonus durchgeführt. Hierbei wurden Zementleime mit unterschiedlichen PCE-Dosierungen mit und ohne ST untersucht. Hierdurch konnte der Einfluss von ST bei unterschiedlichen PCE-Dosierungen beobachtet werden. Um bei hohen PCE-Dosierungen Entmischungen zu vermeiden, wurden die Wasserzugabemengen nach dem Puntke-Versuch bestimmt (Wasseranspruch) [2, 16, 17]. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass verflüssigende Effekte ausschließlich durch die Zugabe von PCE erfolgen. Die Versuche wurden 10, 20 und 30 Minuten nach Wasserzugabe durchgeführt.
Darüber hinaus wurden bei festen PCE-Dosierungen von 1,0 % Feststoff bezogen auf Zement Setzfließmaße an Mörteln mit Φ_P zwischen 63,5 % und 69,8 % gemessen. Bei Φ_P < 63,5 % waren die Mörtel nicht mehr ausreichend stabil für eine Messung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Untersuchungen bei unterschiedlichen Feststoffvolumenfraktionen

Der Einfluss der unterschiedlichen ST auf τ_0 und η_{pl} ist in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Da sich bei jedem Φ_P sehr große Unterschiede in den Messwerten

gegenüber einem anderen Φ_P ergaben, zeigen die Abbildungen die bei jedem beobachteten Φ_P auf die Referenz bezogenen Werte. Hierdurch lässt sich der Einfluss von Φ_P auf die Wirksamkeit der jeweiligen ST erkennen.
Bei niedrigem Φ_P erhöhen alle ST mit Ausnahme der kationischen Stärke τ_0 gegenüber der Referenzmischung. Mit zunehmendem Φ_P reduziert sich für alle Stärken der Einfluss auf τ_0. Mit Ausnahme der hochmodifizierten Stärke ST-hpg sind für alle Stärken die Werte für τ_0 geringer als in der Referenzmischung. Bei ST-DG ist bei 20 % und 40 % Φ_P keine signifikante Veränderung zu erkennen und τ_0 bleibt in etwa 1,7-fach höher als in der Referenz. Dies spricht deutlich dafür, dass der stabilisierende Effekt von DG im Hinblick auf τ_0 nicht sehr stark von Φ_P beeinflusst wird.
Im Hinblick auf η_{pl} nimmt der Einfluss aller untersuchten ST mit zunehmendem Φ_P ab. Während in Wasser alle ST das 3,5-fache der Viskosität des Referenzsystems aufweisen, reduziert sich dieser Effekt mit zunehmendem Φ_P. Bei 25 % Feststoffvolumen weisen allerdings alle Stabilsierer mit Ausnahme von ST-npg noch ein höheres η_{pl} auf als das Referenzsystem. Bei 40 % sind die Viskositäten für alle ST geringer als im Referenzsystem. Für die Stärken kann ähnliches Verhalten für ST-hpg und ST-an sowie für ST-npg und ST-kat beobachtet werden. Die hochmodifizierte Stärke und die anionische Stärke zeigen darüber hinaus ähnliches Verhalten wie Diutan Gum.
Die Ergebnisse zeigen, dass es für die Bewertung der Eigenschaften von Polysacchariden nicht ausreichend ist, nur deren Verhalten im wässrigen System zu beobachten. Art und Modifikation des ST können sehr unterschiedliche Effekte in Abhängigkeit von Φ_P haben. Die stärkebasierten ST haben mit Ausnahme von ST-hpg eine verflüssigende Wirkung, welche bei hohem Φ_P zu beobachten ist. Die Wirkung ist besonders ausgeprägt bei den geladenen Stärken ST-kat und ST-an. Dies deutet darauf hin, dass die Verflüssigung durch Adsorption erfolgt. Andererseits ist auffällig, dass die hochmodifizierte Stärke diese verflüssigende Wirkung nicht zeigt. ST-hpg ist aufgrund des hohen Modifizierungsgrades möglicherweise das stabilste Polymer in der alkalischen Porenlösung, so dass die verflüssigenden Effekte der anderen Stärken auf Hydrolyse zurückzuführen sein könnten. Denkbar ist auch, dass der Erhalt des hohen τ_0 aufgrund der hohen erforderlichen Dosierung des hochmodifizierten ST erfolgt (Tabelle 1). Generell reduzieren aber bei hohem Φ_P alle Stärken η_{pl}. Ein verflüssigender Effekt kann bei Diutan Gum nicht beobachtet werden. τ_0 bleibt bei jedem Φ_P höher als in der Referenz. Dies spricht dafür, dass der maßgebliche Einfluss von ST-DG die Viskosifizierung der flüssigen Phase ist.

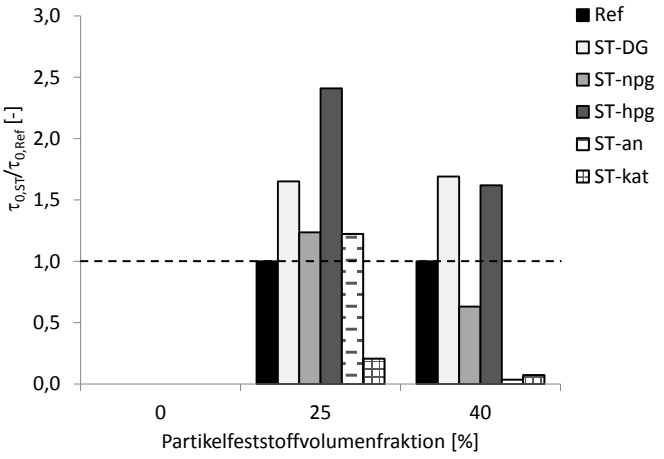


Abbildung 1
Einfluss von Φ_P auf τ_0 von Zementleimen mit ST-Modifikationen

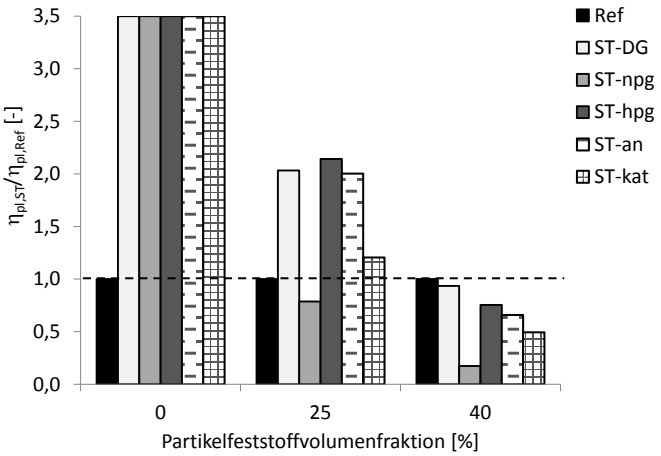


Abbildung 2
Einfluss von Φ_P auf η_{pl} von Zementleimen mit ST-Modifikationen

3.2 Untersuchungen bei unterschiedlichen PCE-Dosierungen

Bei geringen PCE-Dosierungen kann keine signifikante Veränderung durch ST im Hinblick auf τ_0 beobachtet werden (Abb. 3). Ab einer Dosierung von 0,5 % erhöhen die ST ST-DG und ST-npg τ_0 deutlich. Dieser Effekt verstärkt sich bei 1 % PCE dramatisch. Bei dieser Dosierung ist τ_0 mit ST-npg um 20 % und bei ST-DG um 100 % höher als im Referenzsystem ohne ST. Gleichzeitig kann bei allen übrigen ST beobachtet werden, dass τ_0 geringer ist als in der Referenz. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert sind negative Werte für τ_0 rein physikalisch betrachtet falsch. Die negativen Werte zeigen jedoch an, dass das ermittelte τ_0 geringer ist als im Referenzsystem. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass τ_0 bei den hohen PCE-Dosierungen ohnehin sehr gering ist, so dass mit Ausnahme der Mischung mit ST-DG und ST-npg bei einer PCE-Dosierung von 1,0 % alle Mischungen τ_0 vernachlässigbar klein wird.
Für η_{pl} (Abb. 4) kann beobachtet werden, dass für alle ST-Typen mit zunehmendem PCE-Gehalt ein stärkerer Einfluss auf η_{pl} beobachtet werden kann. Mit Ausnahme von ST-npg können für alle mit Stabilisierern modifizierten Mischungen bei 1.0 % PCE-Dosierung höhere Werte für η_{pl} gemessen werden als in der Referenz.

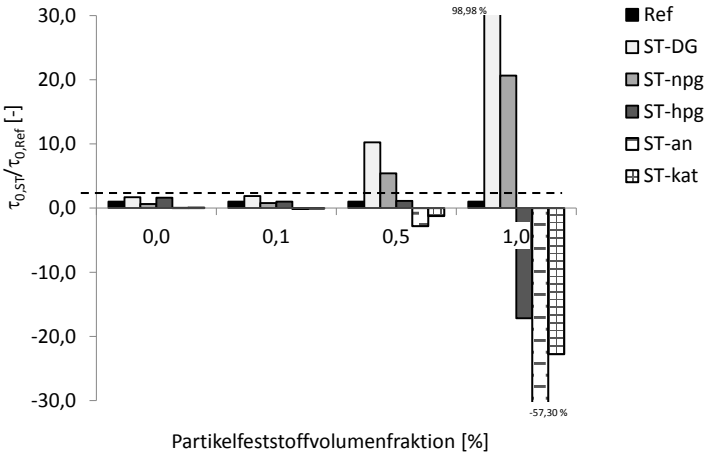


Abbildung 3
Einfluss der PCE-Dosierung auf τ_0 von Zementleimen mit ST.

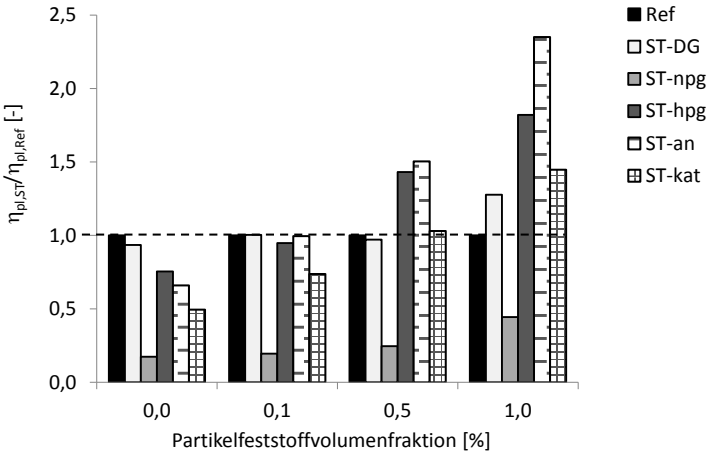


Abbildung 4
Einfluss der PCE-Dosierung auf η_{pl} von Zementleimen mit ST.

Dies lässt vermuten, dass die Stabilisierer vorwiegend bei zunehmenden PCE-Dosierungen effektiv η_{pl} heraufsetzen. Der vernachlässigbare Einfluss der stärkebasierten Stabilisierer auf τ_0 bei Erhalt der Wirkung auf η_{pl} eröffnet die Möglichkeit, τ_0 und η_{pl} durch Kombination aus FM und ST zielgerichtet abzustimmen, ohne dass signifikante Wechselwirkungen zwischen den Zusatzmitteln auftreten.

3.3 Untersuchungen des Setzfließmaßes bei unterschiedlichen PCE-Dosierungen

In einer weiteren Untersuchung wurde untersucht, inwieweit ST die Wirkung von PCE verändern. Hierfür wurden ST-npg und ST-DG ausgewählt und untersucht, welche Dosiermengen erforderlich sind, um das maximale Setzfließmaß von 300 mm auf 250 mm zu reduzieren (Abbildung 5). Die PCE-Dosierung an diesem Maximum entspricht etwa der Dosierung für maximale PCE-Adsorption. Die Versuche wurden wie in Abschnitt 2.4 beschrieben an Zementleimen mit dem mit Zugabewasser in der Menge des Wasseranspruchs nach Punkte durchgeführt. Hierdurch ergibt sich ein Φ_P von 59 %. Obwohl erfahrungsgemäß Diutan Gum deutlich geringer dosiert werden muss als Stärke, was auch in Tabelle 1 zu erkennen ist, ist die erforderliche Dosiermenge von ST-npg zur gewünschten Reduzierung des Setzfließmaßes deutlich geringer als von ST-DG. Dies deutet darauf hin, dass die Wirksamkeit von Stärke mit zunehmendem Φ_P stark zunimmt.
Abbildung 6 bestätigt diese Beobachtung. Hier werden Setzfließmaße bei konstanter PCE-Dosierung von 1,0 % und konstanter ST-Dosierung von 0,1 % bei variablem Φ_P dargestellt. Man beobachtet, dass die Reduzierung des Setzfließmaßes bei hohem Φ_P mit Stärke deutlich größer ist, sich dann bei Φ_P von 70 % eine vergleichbare Effizienz der ST einstellt und bei geringerem Φ_P die Wirksamkeit des Diutan Gums gegenüber der Stärke zunimmt. Vermutlich ist der starke Einfluss auf das Setzfließmaß, welches im Wesentlichen mit τ_0 korreliert, bei hohem Φ_P insbesondere durch die Größe des Amylopektins in der Stärke beeinflusst. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu Diutan Gum die Feststoffvolumenfraktion deutlich stärker bei der Bewertung des stabilisierenden Effekts berücksichtigt werden muss.

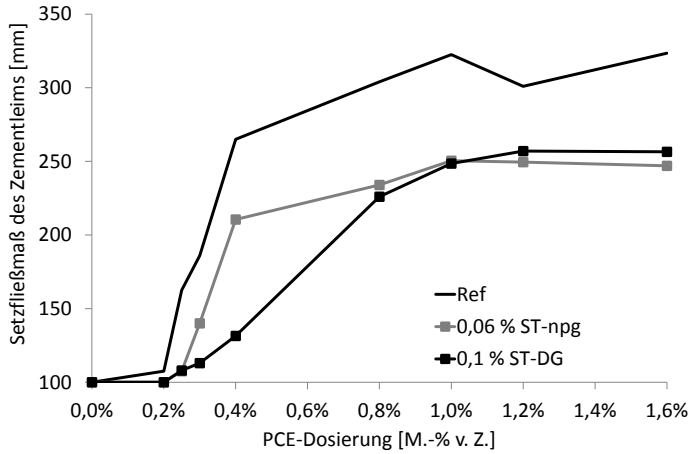


Abbildung 5
Einfluss von PCE auf das Setzfließmaß mit unterschiedlichen ST.

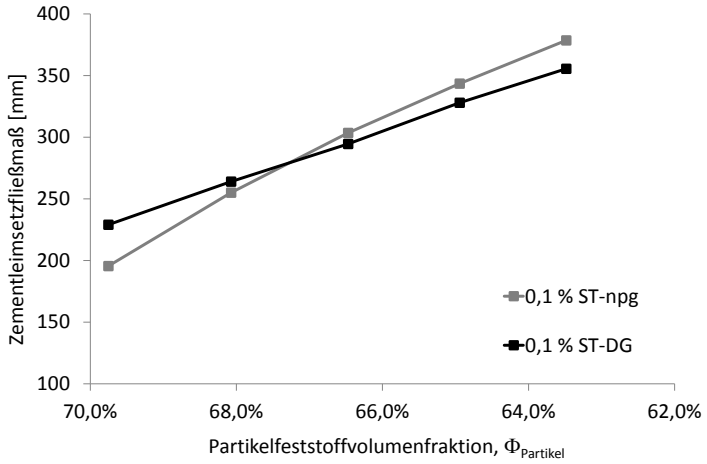


Abbildung 6
Einfluss von Φ_P auf das Setzfließmaß in Gegenwart von ST-npg und ST-DG.

4. Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Wirkungsweise von ST ohne und in Gegenwart von FM wurden Untersuchungen an Zementleimen mit unterschiedlichen Φ_P und variierten ST-Modifikationen durchgeführt. Folgendes kann zusammengefasst werden:
Mit zunehmendem Φ_P nimmt der Einfluss aller beobachteten ST auf τ_0 und η_{pl} gegenüber dem wässrigen System ab. Bei hohem Φ_P reduzieren alle ST η_{pl}. Diutan Gum und die hochmodifizierte Stärke können aber ein erhöhtes τ_0 bewirken.
In Gegenwart von FM werden ST insbesondere bei höheren FM-Dosierungen wirksam mit Bezug auf erhöhtes η_{pl}. Erhöhtes τ_0 erzielten nur ST-DG und ST-npg.
Setzfließmaßversuche konnten darüber hinaus zeigen, dass Stärken besonders effektiv wirken, wenn der Feststoffgehalt sehr hoch ist, während Diutan Gum eine höhere Wirksamkeit aufweist, wenn höhere Wassergehalte im System sind.
Die Wirkungsweise von ST ist sehr stark von Φ_P und der Gegenwart von FM abhängig. Die Ergebnisse zeigen, dass für Stärken die Modifikation eine sehr große Rolle spielen kann und dass weitere Untersuchungen zeigen müssen, inwieweit ST auf bestimmte Anwendungen maßgeschneidert werden können.

5. Literatur

[1] W. Schmidt, M. Sonebi, et. al., "Rheology Modifying Admixtures: The Key to Innovation in Concrete Technology – A General Overview and Implications for Africa," *Chemistry and Materials Research,* vol. 5, pp. 115-120, 2013.

[2] W. Schmidt, "Design Concepts for the Robustness Improvement of Self-Compacting Concrete - Effects of Admixtures and Mixture Components on the Rheology and Early Hydration at Varying Temperatures," PhD, Department of the Built Environment, TU Eindhoven, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands, 2014.

[3] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, et al., "Influences of the superplasticizer modification and the mixture composition on the performance of self-compacting concrete at varying ambient temperatures," *Cem. and Concr. Comp.,* vol. 49, pp. 111-126, 2014.

[4] J. Plank and C. Hirsch, "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption," *Cement and Concrete Research,* vol. 37, pp. 537-542, 2007.

[5] K. H. Khayat, "Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials -- An overview," *Cement and Concrete Composites,* vol. 20, pp. 171-188, 1998.

[6] J. Pourchez, A. Govin, et al., "Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration," *Cement and Concrete Research,* vol. 36, pp. 1252-1256, 2006.

[7] J. Pourchez, A. Peschard, et al., "HPMC and HEMC influence on cement hydration," *Cement and Concrete Research,* vol. 36, pp. 288-294, 2006.

[8] C. Marlière, E. Mabrouk, et al., ""Water retention" enhancement in mortars due to cellulose ethers: viscosity or filtration effect?," in *Advances in Cement and Concrete Technology in Africa*, Johannesburg, South Africa, 2013, pp. 367-374.

[9] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, et al., "The working mechanism of starch and diutan gum in cementitious and limestone dispersions in presence of polycarboxylate ether superplasticizers," *Applied Rheology,* vol. 23, 2013.

[10] A. Phyfferoen, H. Monty, B. et al., "Evaluation of the biopolymer, Diutan gum, for use in self-compacting concrete," in *First North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete*, 2002, pp. 141-146.

[11] M. Sonebi, "Rheol. properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorp.pulverised fly ash," *Cem. and Concr. Res.,* vol. 36, pp. 1609-1618, 2006.

[12] M. Sonebi, W. Schmidt, and J. Khatib, "Influence of the type of viscosity-modifying admixtures and metakaolin on the rheology of grouts," *Chemistry and Materials Research,* vol. 5, pp. 106-111, 2013.

[13] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, et al., "Influence of Temperature on Stabilizing Agents in Presence of Superplasticizers," in *Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Prague, Czech Republic, 2012.

[14] M. Palacios, R. Flatt, et al., "Compatibility between Polycarboxylate and Viscosity-Modifying Admixtures in Cement Pastes," in *10th International Conference on Superplasticizers and Other Admixtures in Concrete*, Prague, Czech Republic, 2012, pp. 29-40.

[15] J. Hot and N. Roussel, "How adsorbing polymers decrease the macroscopic viscosity of concentrated cement pastes?," in *Fifth North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete*, Chicago, USA, 2013.

[16] M. Hunger and H. J. H. Brouwers, "Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor," *Cem. and Concr. Comp.,* vol. 31, pp. 39-59, 2009.

[17] W. Puntke, "Wasseranspr. von feinen Kornhaufw." *beton,* vol. 2002, pp. 242-248, 2002.

Ansprechpartner:

Dr. Dipl.-Ing Wolfram Schmidt wolfram.schmidt@bam.de
M. Eng. Sarah Peters
Dr.-Ing. Hans-Carsten Kühne
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin.

Leonhardt, K.; Gelbrich, S.; Funke, H.

Tragbetonelemente in textilbasierter Leichtbauweise

1 Einleitung

Lärm ist eine Folge der zunehmenden Mobilität und wirkt sich negativ auf den Mensch und die Umwelt aus. Der kontinuierliche Anstieg der Verkehrsdichte, die zwischen 1980 und 2012 um mehr als 70 Prozent auf Autobahnen gestiegen ist, hat zu einer großen Lärmemission geführt [1]. Da in den nächsten Jahrzehnten ein weiterer Zuwachs erwartet wird, sind die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Verkehrsnetze entsprechend hoch, was allerdings mit erheblichen Verkehrsgeräuschen einhergeht. Schallschutztechnische Maßnahmen sind demnach heute wichtiger denn je und damit auch ein zentraler Grundgedanke des Umweltschutzes geworden. Dabei sind die Anforderungen an Lärmschutzwände sehr komplex, da neben den akustischen und mechanischen Restriktionen, ökonomische und ökologische Aspekte in den Vordergrund treten.

In Deutschland sind etwa 50 Prozent der Lärmschutzwände aus Beton errichtet, wobei diese Systemwände zumeist aus einer tragenden Schicht aus Stahlbeton und einer schallabsorbierenden Vorsatzschale aus Leichtbeton (ein- oder beidseitig) aufgebaut sind. Die übliche Materialstärke der tragenden Stahlbetonschicht beträgt etwa 12 bis 15 cm, da eine Betonüberdeckung für den passiven Korrosionsschutz der Stahlbewehrung notwendig ist.

Durch die Verwendung von Textilbeton können dünnwandige und hochfeste Betonelemente mit hohem Leichtbaugrad abgebildet werden, die sich durch geringes Systemgewicht und eine hohe Schlankheit auszeichnen. Textilbeton ist ein innovativer Hochleistungsverbundwerkstoff, bestehend aus einer Feinbetonmatrix und einer Textilverstärkung [2, 3, 4]. Mit der Entwicklung dieses Verbundmateriales steht eine neue Bauweise zur Verfügung, bei der die Verstärkung in der Regel nicht anfällig für Korrosion, bedingt durch Umwelteinflüsse (z. B Luftfeuchte und Chlorid), ist [5, 6]. Die benötigten Betondeckungen bei Stahlbetonkonstruktion können somit durch den Einsatz von textilen Bewehrungen erheblich reduziert werden [7, 8]. Zur Übertragung der Verbundkräfte zwischen der Feinbetonmatrix und der Textilverstärkung bedarf es daher nur wenige Millimeter an Betondeckung, so dass dünnwandige und hochfeste Betonelemente mit hohem Leichtbaugrad in Textilbetonbauweise abgebildet werden können [9, 10]. Aufgrund ihrer strukturbedingten Filigranität zeichnen sich derartige Textilbetonelemente durch geringes Systemgewicht und eine hohe Schlankheit aus.

Innerhalb einer praxisnahen Forschungsarbeit wurde eine Lärmschutzwand, bestehend aus einer textilbewehrten Tragbetonplatte und einer hochabsorbierenden Absorberschale, mit dem Ziel der Verringerung des Systemgewichtes materialtechnologisch entwickelt und baupraktisch umgesetzt (Abb. 1). Die Umsetzung der Tragbetonplatte erfolgte in Textilbetonbauweise, wobei eine den Anforderungen angepasste Feinbetonmatrix mit integriertem, modifiziertem Carbongewirke zum Einsatz kam. Die im Hinblick auf Festigkeit und Dauerhaftigkeit optimierte Tragbetonplatte wurde zur Verbesserung Schalleigenschaften mit einer Absorberschicht versehen. Dabei konnte das Absorptionsvermögen der betonbasierten Absorbervorsatzschale durch Entwicklung eines neuen Materialverbundes sowie durch geometrische Anpassungen erhöht werden. Auf der Grundlage der Ergebnisse ist zudem ein Schalungssystem im Prototypenmaßstab konzipiert worden, mit dem Lärmschutzwände anwendungsorientiert hergestellt und praxisnah untersucht worden. Im Rahmen des Projektes konnten die Ziele wie Res-

sourceneffizienz, Kostenreduktion und eine Minimierung der Transport- und Montagekosten baupraktisch umgesetzt werden.

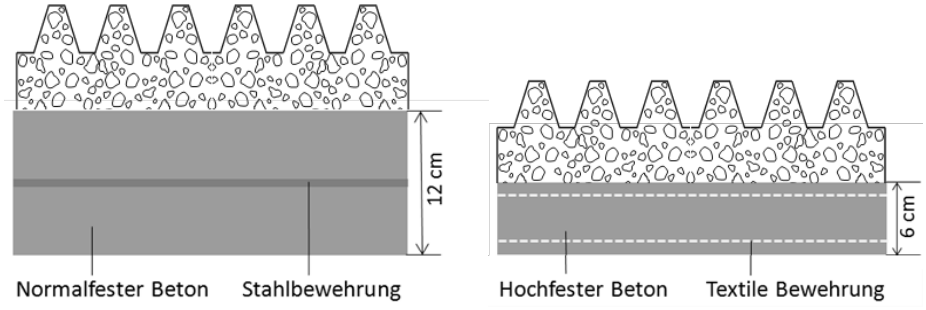


Abb. 1: Entwicklungsziele (links: bestehender Aufbau, rechts: geplanter Aufbau)

2 Material und Methoden

2.1 Komponenten für textilbewehrten Tragbeton

In Tabelle 1 ist die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Tragbetons enthalten, die im Rahmen zahlreicher Versuche verifiziert wurde. Neben Portlandzement vom Typ 52,5 R kamen die puzzolanischen Bindemittel Steinkohleflugasche und Silikastaub zum Einsatz, welche die Frisch- und Festbetoneigenschaften hinsichtlich Sedimentationsstabilität, Dauerhaftigkeit und mechanische Festigkeiten positiv beeinflussten. Als Gesteinskörnung bzw. Füller wurden zwei Quarzsande und ein Dolomitmehl verwendet. Die alkaliresistenten (AR) Glasfasern, die bspw. Schwindrissneigung verringern und die Erstrissspannung im Beton erhöhen, sind 12 mm lang und haben ein Längengewicht von 45 tex. Das eingesetzte Hochleistungsfließmittel hat einen Polycarboxylatetheranteil (PCE) von 30 Masseprozent.

Tabelle 1: Qualittive und quantitaive Zusammensetzung des Tragbetons

Komponente	**Volumenspezifische Masse [kg/m³]**
CEM I 52,5 R -sz-	450
Steinkohlefeinstflugasche (x_{50}= 4 µm)	150
Silica Fume Suspension (50 M.-% FG)	90
Sand 0/2	310
Sand 0/1	900
Dolomitmehl (x_{50}= 70 µm)	190
Integrale AR-Glasfasern (12 mm, 45 tex)	14 (0,52 Vol.-%)
Hochleistungsfließmittel (30 M.-% PCE)	15
Wasser	165
w/b	0,38

Zur Verstärkung des Feinbetons wurden zwei Schichten eines zweidimensionalen bidirektionalen kettengewirkten Gewebes aus Kohlenstoff verwendet (siehe dazu Abb. 2). Die Kett- und Schussfäden besitzen ein Längengewicht von 3300 g/km (≙ 3300 tex) und eine Zugfestigkeit von 1576 MPa. Die Maschenweite des mit 15 Massenprozent imprägnierten kettengewirkten Gewebes (durch Thermogravimetrie gemessen) betrug 10,8 x 18,0 mm². Die Kett- und Schussfäden bestanden aus 50000 Kohlenstofffilamen-

ten mit einem Durchmesser von 7 µm. Der Anteil an Verstärkungsfasern im Beton betrug etwa 1,1 Volumenprozent.

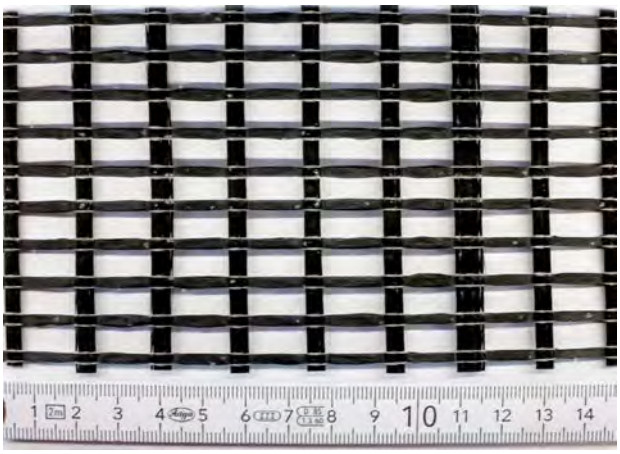


Abb. 2: Schematische Darstellung des bidirektionalen kettengewirkten Gewebes aus Kohlenstofffasern

2.2 Komponenten für Absorberbeton

Der Absorberbeton besteht aus einer monodisperen (einkorn) Gesteinskörnung aus runden Blähton in einer Fraktion von 0 bis 2 mm. Als Bindemittel wurde Portlandzement vom Typ 52,5 R verwendet, um eine hohe Frühfestigkeit und geringe Ausschalzeiten zu erreichen. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Absorberbetons zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Qualittive und quantitaive Zusammensetzung des Absorberbetons

Komponente	**Volumenspezifische Masse [kg/m³]**
CEM I 52,5 R -sz-	250
Blähton 0/2 rund	971
Wasser	150
w/b	0,60

2.3 Herstellung von Labormustern

Für die Versuchsmuster wurden verschiedene Platten (50 x 50 cm²) hergestellt. In einem ersten Schritt erfolgten die Mischung des Absorberbetons und die Eingabe in die Schalungsform. Danach wurde der Feinbeton mit dem Intensivmischer R05T Erich gemischt. Die Mischungsparameter zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Parameter zum Mischvorgang des Feinbetons im Eirich-Intensivmischer

	Stoffzugabe	**Mischprinzip**	**Leistung [%]**	**Mischzeit [s]**
1. Zugabe	Bindemittel + GK	Gegenlauf	15	60
2. Zugabe	75 Prozent von Wasser	Gleichlauf	35	90
3. Zugabe	Verflüssiger	Gleichlauf	35	60
4. Zugabe	Restwasser	Gleichlauf	40	30

Anschließend wurde der frische Feinbeton auf den Absorberbeton aufgebracht (Abb. 3 a). Schließlich wurden die Versuchsplatten nach 24 Stunden entformt (Abb. 3 b).

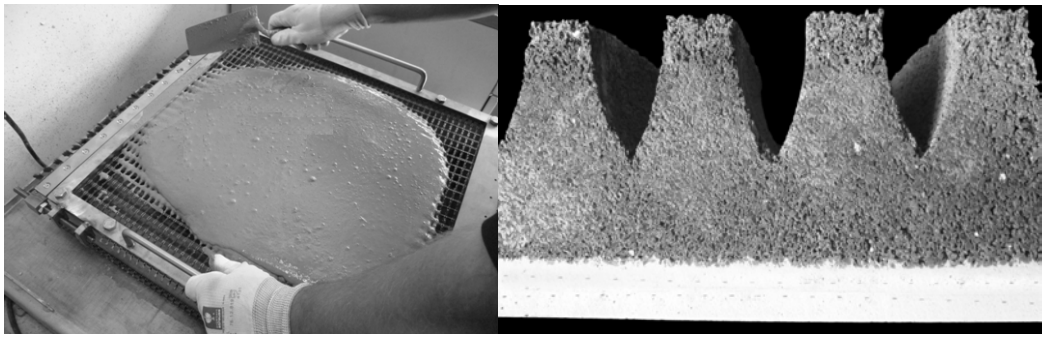


Abb. 3: Aufbringen des Feinbetons (a) und entformte Versuchsplatte (b)

2.4 Laboruntersuchungen

Die Proben für die Festbetonuntersuchungen wurden nach DIN EN 12390-2 trocken gelagert. Die 3-Punkt-Biegezugfestigkeit der textilbewehrten Proben wurde mit Hilfe der Toni Technik Toninorm (300 kN Lastrahmen) an Proben mit den Abmaßen 225 x 50 x 15 mm³ (Länge x Breite x Höhe) in Anlehnung an DIN EN 12390-5 bestimmt (Abb. 4 a). Die Spannweite betrug 200 mm und die Prüfgeschwindigkeit 100 N/s. Die 3-Punkt-Biegezugfestigkeit des Absorberbetons wurde mittels Toninorm (20 kN Lastrahmen) der Firma Toni Technik mit einer Probengeometrie von 180 x 40 x 40 mm³ (Länge x Breite x Höhe) geprüft. Der Auflagerabstand betrug 160 mm und die Belastungsgeschwindigkeit von 50 N/s. Die Druckfestigkeit wurde mit Hilfe der Toni Technik Toninorm (Lastrahmen 3000 kN) an Würfeln mit einer Kantenlänge von 150 mm in Anlehnung an DIN EN 12390-3 untersucht (Abb. 4 b).

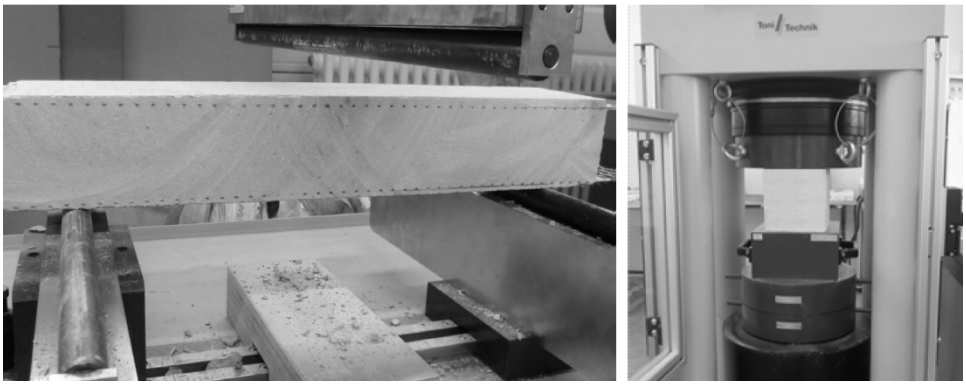


Abb. 4: 3-Punkt-Biegezugfestigkeit (a) und Druckfestigkeit (b)

Um die Dauerhaftigkeit der Betone zu bestimmen, wurden Frost-Tau-Wechsel-Versuche mit und ohne Taumittellösungen (CDF- und CIF-Test) mit der Schleibinger Frost-Tau-Prüfanlage entsprechend den Empfehlungen des RILEM TC 117- FDC gemessen.

2.5 Herstellungstechnologie und Systemaufbau Tragbetonplatte/Absorberschale

Zur fertigungstechnischen Umsetzung der Lärmschutzelemente im Produktionsmaßstab ist ein spezielles multifunktionales Formwerkzeug mit den Abmaßen 6,00 x 1,00 x 0,16 m³ (L x B x H) konzipiert worden (Abb. 5).

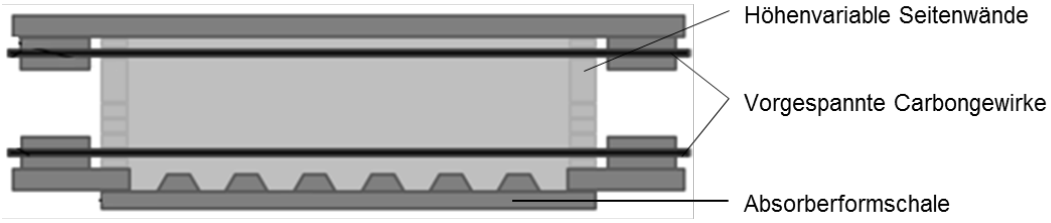


Abb. 5: Schematischer Aufbau der multifunktionalen und höhenvariablen Form

Der signifikante Vorteil dieser multifunktionalen Form sind die geringen Material- und Montagekosten gegenüber der Fertigung mittels zwei separaten Formen. Zudem konnte die Fügungstechnologie Frisch-in-Frisch zwischen Trag- und Absorberbeton angewendet werden, was hinsichtlich Verbundverhalten eine Verbesserung und damit eine Erhöhung der Biegezugfestigkeit bewirkt. Im ersten Schritt wurde der Absorberbeton (Tabelle 2) in die Schalung eingebracht und verdichtet. Im Anschluss wurden die beiden Carbongewirke Grid 600 von der Firma SGL in die Form integriert und vorgespannt (Abb. 6 a).

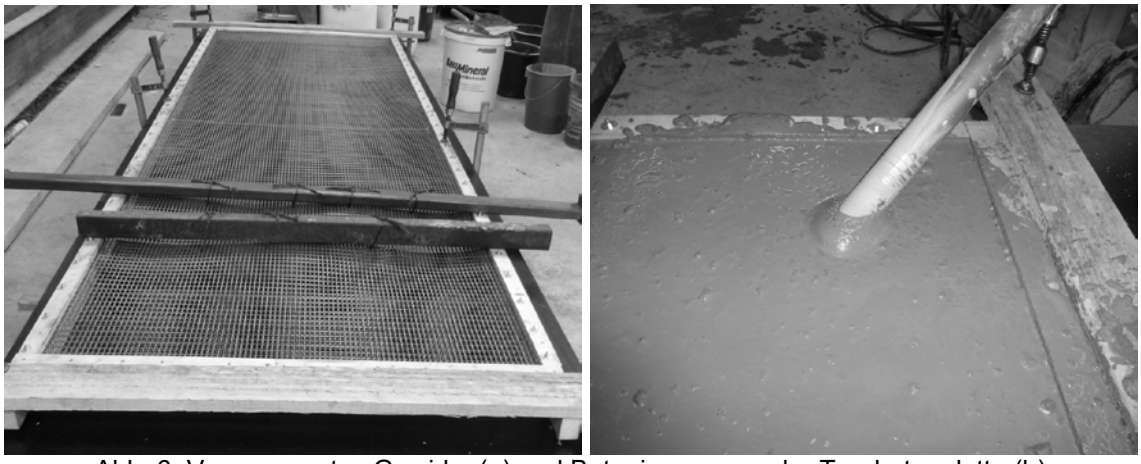


Abb. 6: Vorgespanntes Gewirke (a) und Betoniervorgang der Tragbetonplatte (b)

Anschließend erfolgte der Betoniervorgang mit dem hochfließfähigen Tragbeton aus Tabelle 1 (Abb. 6 b). Einen Tag nach der Herstellung konnte die Lärmschutzwand entschalt werden.

3 Ergebnisse

3.1 Textilbewehrte Tragbetonplatte

Der Frischbeton hatte eine hohe Fließfähigkeit (Ausbreitmaß 640 mm) und entsprach der Ausbreitmaßklasse F6. Mit dem Luftgehaltsprüfer wurde im Frischbeton ein Luftgehalt von 2,7 Volumenprozent und eine Rohdichte von 2,37 g/cm³ ermittelt. Die mittels Schwindrinne bestimmte Gesamtschwindverformung betrug 0,68 mm/m, wobei diese auf den hohen Bindemittelgehalt und der damit verbundenen großen chemischen und autogenen Schwindung zurückzuführen ist. Die Druckfestigkeit des 28 Tage alten Festbetons umfasste 81,0 MPa (Rohdichte 2,31 g/cm³), wobei diese bereits nach 24 Stunden bei 25,0 MPa lag. Die 3-Punkt-Biegezugfestigkeit lag bei 9,3 MPa nach 28 Tagen. Darüber hinaus zeigte der Festbeton eine hohe Dauerhaftigkeit, was anhand des bestandenen CDF-Test (nach RILEM Empfehlung TC 117-FDC) mit einer mittleren Abwitterung von 912 g/m² und einem relativen dynamischen E-Modul von 100 Prozent

nach 28 Frost-Tau-Wechseln validiert worden ist. Durch die kraftflussgerecht angeordneten zwei Lagen Carbongewirke konnte die 3-Punkt-Biegezugfestigkeit auf 24,51 MPa gesteigert werden. Hierbei lag die Erstrissspannung bei 11,21 MPa. Mit dem Einsatz von Kurzfasern und dem Vorspannen der Textilbewehrung war eine schlupffreie Spannungszunahme nach der Makrorissbildung im Beton vorhanden, d. h. die Biegezugspannungen wurden fließend vom Beton auf die Textilbewehrung übertragen (siehe Markierung Abb. 7). Mit der Integration von Kurzfasern entstand ein feines Rissbild mit geringen Rissbreiten im Beton, womit u. a. die Dauerhaftigkeit positiv beeinflusst wird.

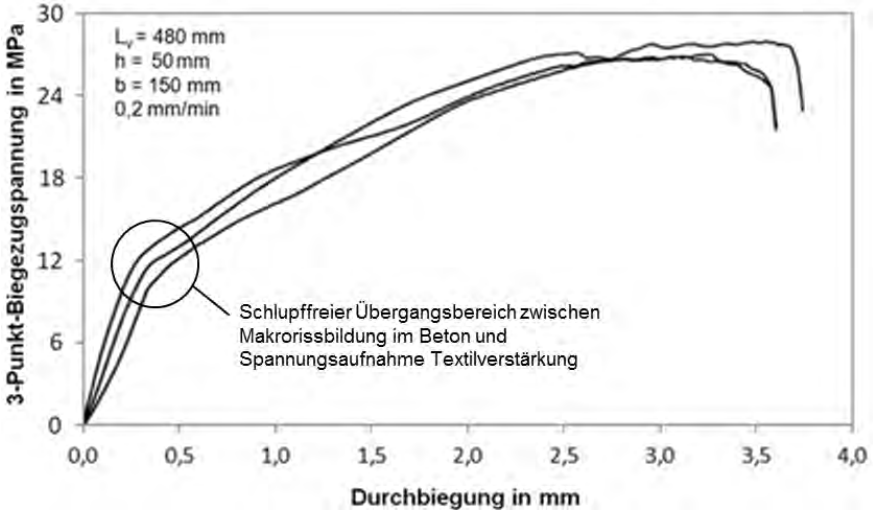


Abb. 7: 3-Punkt-Biegezugfestigkeit

In den mechanischen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die textilbewehrte Tragplattendicke unter Berücksichtigung der Erstrissbemessung von 12 cm auf 5 cm reduziert werden kann. Zudem wurde eine hohe Nachrissfestigkeit, geringe Kriech- und Schwindverformung, geringe Rissempfindlichkeit und ausgezeichnete Frost-Tausalz-Beständigkeit (Expositionsklasse XF4) nachgewiesen.

3.2 Absorberbeton

Für den Absorberbeton wurde eine Frischbetonrohdichte von 1,30 g/cm³ und ein Luftgehalt von 10,4 Volumenprozent ermittelt. Nach 28 Tagen lagen die Druck- und 3-Punkt-Biegezugfestigkeit bei 35,1 MPa bzw. 1,99 MPa (Rohdichte 1,26 g/cm³). Im Vergleich der Rohdichten kann mit der entwickelten Blähtonrezeptur eine Gewichteinsparung von ca. 12 Prozent in Bezug auf bestehende Absorberrezepturen (Rohdichte 1,43 g/cm³) erzielt werden. Hinsichtlich dem Nachweis der Frostbeständigkeit erreichte der Absorberbeton die Expositionsklasse XF3. Anhand von Ultraschallmessungen wurde aus der Schallgeschwindigkeit ein dynamischer Elastizitätsmodul von 17 GPa ermittelt. Im Weiteren erfolgte die Bestimmung des Schallabsorptionsgrades durch das Nachhallzeitverfahren nach DIN EN ISO 354:2003 an strukturierten Prüfkörpern (Abb. 8 a). Im Ergebnis der Versuche zeigte sich, dass bereits bei einer Frequenz von 160 Hz der Schallabsorptionsgrad über 0,7 liegt (Abb. 8 b). Ferner lag das erste lokale Maximum der Schallabsorption (α = 1) bei einer Frequenz von 350 Hz vor. Die Abnahme der Schallabsorption zwischen 600 und 1.000 Hz nach 800 Hz bedeutet, dass dort ein Bereich großer Schallschnelle herrscht. Derartige Kurvenverläufe kommen bei monomodularen und haufwerksporigen Materialien vergleichsweise oft vor. Sie lassen auf eine unzureichende Anpassung des Strömungswiderstandes schließen. Als Folge

davon wirkt der Absorber ähnlich wie ein Resonator. Auf Basis dieser Messung konnte die Absorberschale die Schallabsorptionsgruppe A4 (hochabsorbierend) erfüllen.

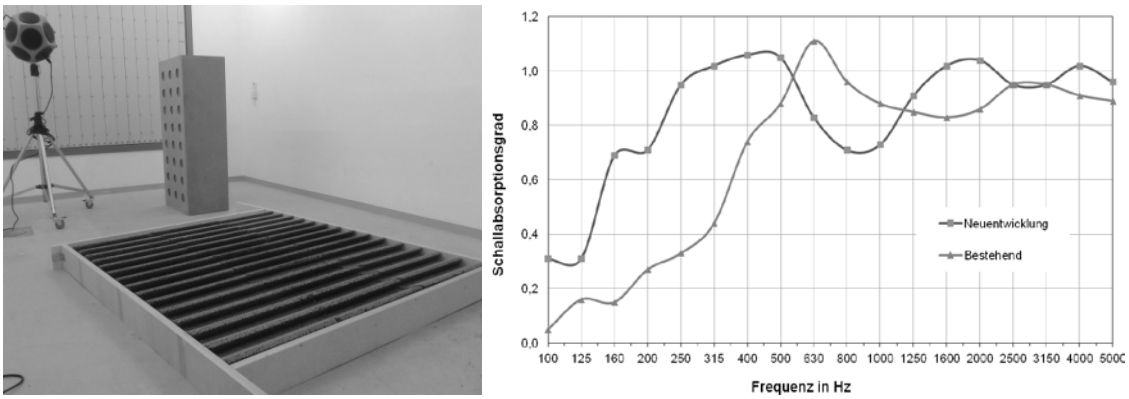


Abb. 8: Bestimmung der Schallabsorption im Hallraum (a) und des Schallabsorptionsgrades (b)

4 Zusammenfassung

Mit Abschluss des Projektes ist eine Lärmschutzwand in textilbewehrter Leichtbauweise baupraktisch umgesetzt worden. Dabei wurden im Rahmen des vorliegenden FuE-Projektes die wissenschaftlichen Grundlagen zur Materialentwicklung geschaffen, fertigungstechnisch umgesetzt, durch zahlreiche Messreihen getestet, angepasst und in Form eines Prototypen praxisnah untersucht (Abb. 9). Mit dieser neuartigen textilverstärkten Lärmschutzwand können die Forderungen nach Ressourceneffizienz, Kostenreduktion, Nachhaltigkeit, Minimierung des Systemplattengewichtes und eine Reduktion der Transport- und Montagekosten baupraktisch abgebildet werden.
Zur Vorbereitung einer Serienproduktion sowie der Markteinführung werden derzeit die Rahmenbedingungen für eine industrielle und großserientechnische Fertigung mit hohen Qualitätsanforderungen geschaffen. Darüber hinaus liegt ein Hauptschwerpunkt bei der Erlangung einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung oder einer Produktzulassung.

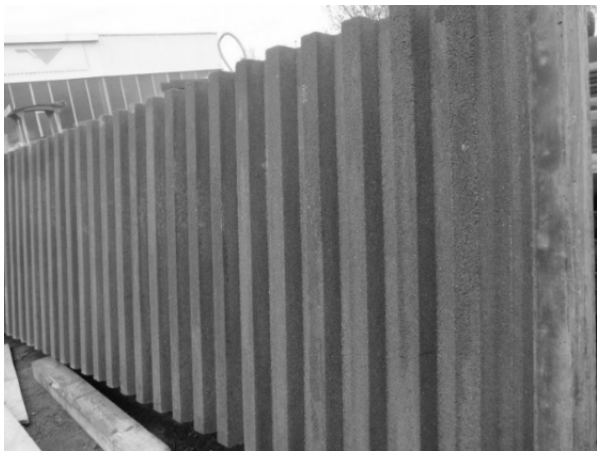


Abb. 9: Prototyp der Lärmschutzwand

Die Autoren bedanken sich bei dem Projektpartner Graf Bauunternehmung für die enge und stets konstruktive Zusammenarbeit sowie der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Projekt GmbH (AiF) für die finanzielle Förderung der Arbeiten, die aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) erfolgte.

Literatur/ References

[1] Lohre, D.; Bemecker, T; Stock, W. (2012). ZF-Zukunftsstudie 2012, In: EuroTransport-Media Verlags- und Veranstaltungs-GmbH, Stuttgart, S. 17

[2] Curbach, M.; Scheerer, S. (2011). Concrete light – Possibilities and Visions. . In: Šrůma, V. (Ed.): Proceedings of the fib Symposium Prague 2011: Concrete Engineering for Excellence and Efficiency, 8.-10. Juni 2011, DVD-ROM, ISBN 978-80-87158-29-6, p. 29-44.

[3] Greiner, S.: Zum Tragverhalten von Schalen aus ultrahochfesten Faserfeinkornbeton. (UHFFB). Z Beton- und Stahlbetonbau. 100. (2007), Nr. 9, S. 77-80

[4] Funke, H.; Gelbrich, S.; Ehrlich, A.: A Fiber-Reinforced Architectural Concrete for the Newly Designed Façade of the Poseidon Building in Frankfurt am Main. Journal of Materials Science Research. Volume 3, No. 3 (2014), pp. 33-39, doi:10.5539/jmsr.v3n3p33, ISSN 1927-0585

[5] Curbach, M.; Michler, H.; Weiland, S.; Jesse, D. (2008). Textilbewehrter Beton – Innovativ! Leicht! Formbar! Z. BetonWerk International. 11. (2008), Nr. 5, p. 62-72

[6] Curbach, M., & Jesse, F. (2010). *Verstärken mit Textilbeton*. In K. Bergmeister, F. Fingerloos, & J.-D. Wörner (Eds.), Betonkalender 2010, Teil 1, Abschn. VII. Berlin: Ernst & Sohn

[7] Curbach, M.; Scheerer, S.: *Wie die Baustoffe von heute das Bauen von morgen beeinflussen*. In: KIT (Hrsg.): Baustoffe und Betonbau - Lehren, Forschen, Prüfen, Anwenden., ISBN 978-3-86644-795-0., 2012, p. 25-36.

[8] Funke, H.; Gelbrich, S.; Ehrlich, A.: *Development of a new hybrid material of textile reinforced concrete and glass fibre reinforced plastic.* In: Hufenbach, W. A.; Gude, M.: Procedia Materials Science. Materials Science Engineering, Symposium B6 - Hybrid Structures. Volume 2 (2013), pp. 103-110, ISSN 2211-8128.

[9] Mobasher, B.; Dey, V.; Cohen, Z.; Peled, A.: *Correlation of constitutive response of hybrid textile reinforced. In: Cement & Concrete Composites*. Volume 53 (2014), p. 148-161

[10] Curbach, M.; Scheerer, S.; Hampel, T.; Schmidt, N.; Wellner, S.: *Structural Reassessment of Existing Road Bridges in Germany*. In: IABSE Conference Rotterdam 2013 - Assessment, Upgrading and Refurbishment of Infrastructures. Conference Report, Vol. 99, IABSE c/o ETH Hönngerberg, ISBN 978-3-85748-123-9., 2013, S. 420-421

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. (BA) Katja Leonhardt katja.leonhardt@mb.tu-chemnitz.de
Technische Universität Chemnitz
Reichenhainer Str. 31/33

09126 Chemnitz

Lindner, M., Gelbrich, S., Kroll, L.

Vollbiologische Kleinkläranlagen mit Basaltfaser-Bewehrung

Abstract

Die Technische Universität Chemnitz in Kooperation mit der Bergmann Beton + Abwassertechnik GmbH, Lätzsch GmbH und TISORA Sondermaschinen GmbH verfolgte im Rahmen eines Forschungsvorhabens das Ziel, durch belastungsgerechte Integration einer stahlfreien Bewehrung, bestehend aus neuartigen Basaltfaser-Pultrusionsprofilen, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und das Gewicht zu verringern. Der Fokus der Entwicklungen war dabei auf die Übertragung der Zugspannungen im Verbund aus Bewehrung und Beton im gerissenen Zustand (Zustand II) gerichtet. Zur erfolgreichen Umsetzung der Forschungszielstellung wurde ein neuartiger Bewehrungsstab aus basaltfaserverstärktem Kunststoff (BFK) entwickelt. Hierfür ist eine Wickelvorrichtung als Zusatzmodul einer Pultrusionsanlage entwickelt und umgesetzt worden.
Durch Verwendung der neuartigen Bewehrungssysteme ergeben sich dünnwandige Betonfertigelemente für Kläranlagen mit stark reduzierter Masse. Eine verringerte Wandstärke führt ferner zur Einsparung wertvoller Rohstoffe sowie zur Reduzierung von Gewicht. Dies minimiert nicht nur die Herstellungskosten, sondern senkt zudem auch die Transportkosten signifikant.
Als Ergebnis der Entwicklungen resultierte ein leichteres Absetzbeckensystem, bestehend aus einem monolithischen Dreikammerbehälter und verschiedenen Abdeckplattenausführungen für vollbiologische Kleinkläranlagen. Im Rahmen von Praxistests werden derzeit verschiedene Bauarten getestet. Die neue stahlfreie Bauweise hat ein hohes Potential an Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere an schwer zugänglichen Bereichen.

1 Einleitung

Für Absetzbecken und Abdeckungen vollbiologischer Kleinkläranlagen werden nach dem Stand der Technik in der Regel unbewehrte massive Betonelemente eingesetzt, die zumeist unterirdisch angeordnet sind. Somit resultieren Lasten aus Erd- und Wasserdrücken sowie Belastungen aus Begehung bzw. Befahrung, die zu Kleinkläranlagen mit Wandstärken von bis zu 15 cm führen und damit erheblich zur Erhöhung des Gewichtes derartiger Behälter beitragen. Insbesondere beim Transport der Kleinkläranlagen zum Einsatzort sowie bei Montage und Einbau wirkt sich dieses hohe Gewicht nachteilig aus. Durch den Einsatz von stahlfreien Bewehrungssystemen können in diesem Einsatzgebiet nicht nur Material- und Herstellkosten, sondern auch Transportkosten im erheblichen Maße gespart werden.

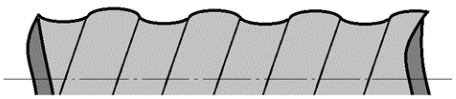
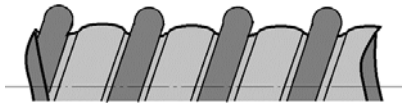
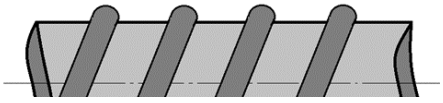
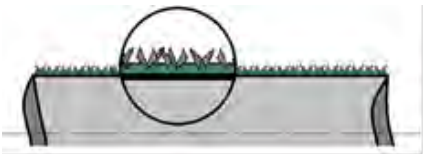
2 Versuchsdurchführung

2.1 Ausgangsmaterialien

Entwicklungen im Bereich Beton befassen sich derzeit mit der Ergänzung oder dem Ersatz von Stahlbewehrungen durch faser- und textilbasierte Verstärkungssysteme, wobei den Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) besondere Bedeutung zukommt. FKV bestehen in der Regel aus einer Kunststoffmatrix und integrierten Fasern zur Verstärkung der Matrix. Zur Umsetzung hoher spezifischer Festigkeiten und

Steifigkeiten ist die Auswahl geeigneter Fasermaterialien von entscheidender Bedeutung. Für die Selektion des kunststoffbasierten Matrixmateriales wird zudem ein besonderes Augenmerk auf die Alkalibeständigkeit gerichtet. Nach dem Stand der Technik wurden neben Glasfasern (GFK) auch Kohlenstofffasern basierte Bewehrungsstäbe (CFK) im Beton getestet, wobei die CFK-Stäbe bessere mechanische Eigenschaften als die von GFK-Stäbe aufwiesen, jedoch aufgrund der vergleichsweise hohen Halbzeugkosten aus wirtschaftlicher Sicht nicht geeignet sind.
Eine für betontechnische Anwendungen interessante alternative Faserart für Bewehrungsstäbe ist die Basaltfaser, die aus Basaltgestein im Schmelzspinnverfahren, vergleichbar mit dem Schmelzspinnverfahren zur Glasfaserherstellung, gewonnen wird. Die mechanischen Eigenschaften von Basaltfasern im Vergleich zu Glasfasern sind bzgl. E-Modul und Zugfestigkeit höher.
Von der Vielzahl der Herstellungsverfahren für faserverstärkte Bauteile ist die Pultrusion von unidirektional verstärkten Profilen besonders prädestiniert. Die Pultrusion (Strangziehverfahren) zählt zu den hochautomatisierten Verfahren für die kontinuierliche Fertigung von FKV-Bauteilen mit präzise angeordneten Endlosfasern sowie konstantem Querschnitt. Dieses Verfahren sichert eine gleichbleibend hohe Qualität der Bauteile bei sehr niedrigen Fertigungskosten und kurzen Zykluszeiten.
Im Forschungsprojekt erfolgte die Untersuchung von markterhältlichen pultrudierten Bewehrungsprofilen, die als Vergleich zu den entwickelten BFK-Bewehrungsstäben diente. Dabei umfassten die Versuchsreihen vier verschiedene Bewehrungsstäbe aus FKV sowie konventionell eingesetztem Betonbaustahl B500 B als Referenzprobe. Die pultrudierten FKV-Bewehrungsstäbe grenzen sich in der Faserart (Glas, Kohlenstoff, Basalt), Matrixsysteme (Epoxid-, Vinylesterharze), der geometrischen Gestaltung der Profilierung sowie von der Fertigungstechnologie in der Prozesskette voneinander ab. In Tabelle 1 wird ein Überblick zu den untersuchten Stabsystemen unter Variation von Geometrie und Fertigungstechnologie gegeben.

Tab. 1: Überblick Profilierungsvarianten für FKV-Bewehrungsstäbe [1]

Matrixsystem flüssig	**Vernetztes Matrix (Ausgehärtetes Harz)**
Straff mit Roving umwickelt 	Nachträgliche Profilierung mit Roving
Straff mit verdrehtem Roving / Zwirn umwickelt 	Nachträgliche Profilierung mit Zwirn 
Profilierung durch Besandung 	Nachträgliche Profilierung durch Nut

2.2 Analysen vorhandener Bewehrungsstäbe

Die Bestimmung des Faservolumengehalts ist für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der FVK-Bewehrungsstäbe einer der wichtigsten Kennwerte. Zudem liefert der Faservolumengehalt (FVG) einen wichtigen Kennwert und ist Berechnungsgrundlage für die Dimensionierung der Betonelemente. Die Ermittlung des FVG konnte zuverlässig mit der Methode der Veraschung umgesetzt werden. Hierfür wurden abgewogene Probekörper einem Temperaturbereich (500°C bei CFK und 625°C bei GFK / BFK) ausgesetzt, innerhalb dessen eine pyrolytische Zersetzung der Kunststoffmatrix stattfindet. Der resultierende Rückstand und die nicht zersetzten Fasern wurden mittels einer hochpräzisen Waage abgewogen. Das Verhältnis der Masse der Verstärkungsfasern (Rückstand) zur Gesamtmasse des faserverstärkten Materials bildet den Fasermassenanteil, der unter Berücksichtigung der verschiedenen Dichten der Verbundkomponenten in den Faservolumenanteil umgerechnet wird. Für die Beurteilung der FKV-Bewehrungsstäbe bezüglich der Faserimprägnierung mit dem Matrixsystem sowie zur Darstellung des Faserverlaufes wurde zusätzlich für jedes Profil ein Schliffbild mit einem hochauflösenden Lichtmikroskop erstellt.

2.3 Dauerhaftigkeit

Zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit der stahlfreien Stäbe im Beton sowie des langfristigen FKV-Beton-Verbundverhaltens wurde eine Untersuchung durchgeführt, die eine beschleunigte Alterung der FKV-Bewehrungsstabelemente im alkalischen Milieu umfasste. Hierfür wurde die Alkalibeständigkeit der FKV-Bewehrungsstäbe mit einer 1 molaren Lauge (NaOH) untersucht, wobei die Proben 28 Tage bei 40°C dieser Lauge ausgesetzt wurden. Für Aussagen zur Alkalibeständigkeit wurde der Masseverlust während Versuches ermittelt [2].

2.4 Stab-Beton-Verbund

Das Verbundverhalten von FKV-Bewehrungsstab und Beton ist entscheidend für die Qualität der Werkstoffeigenschaften. Zur Ermittlung Verbundeigenschaften wurde der Pull-Out Versuch nach REHM gewählt, wobei eine qualitative Darstellung von Verbundspannungs-Verschiebungs-Beziehungen erfolgt. Bedingt durch die Versuchsanordnung wird der ungewollte Einfluss der Querpressung auf den Bewehrungsstab minimiert, somit kann die örtliche Verteilung der Verbundspannung entlang der Verbundlänge in etwa konstant angenommen werden (Abb. 1).

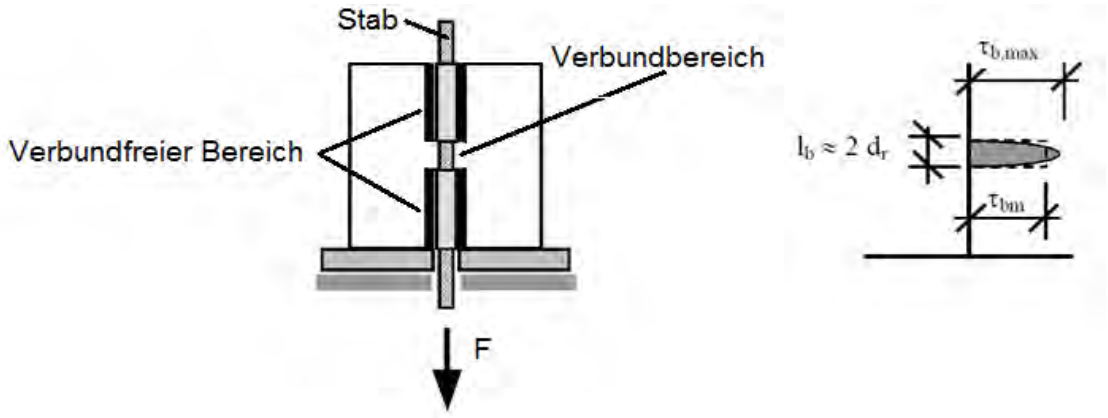


Abb. 1: Schematische Darstellung Versuchsaufbau nach REHM [3]

Der Probekörper besteht nach REHM aus einer würfelförmigen Betonmatrix (Klassifizierung nach DIN 12390-2; C45/55), in welche konzentrisch ein Bewehrungsstab mit einer festgelegten Verbundlänge (zweimal Durchmesser) eingebettet wird [4]. Der übrige verbundfreie Bereich wird gleichermaßen in Zugrichtung sowie in der gegenüberliegenden Seite mit dem gleichen Abstand ausgelegt. Nach Aufbringung der maximalen Belastung endet der Versuch mit dem Eintreten des Kraftabfalls als Versagenskriterium. In der Literatur wird ein Wert für Rissbreiten (Nach REHM) von mehr als 0,4 mm für Stahlbetonkonstruktionen im Gebrauchszustand toleriert. Bezüglich des direkten Zusammenhangs des Verbundmechanismus und der Rissbildung wird bei der Betrachtung der Verbundspannungs–Schlupf–Beziehung ein Schlupfwert bis 0,4 mm als ausreichend beurteilt [3].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Entwicklung und Umsetzung eines neuartigen BFK-Bewehrungsstabes

Basierend auf den Ergebnissen der Vorversuche sollte das neue BFK-Bewehrungsprofil im Pullwindingverfahren hergestellt werden, wobei die fertigungstechnische Umsetzung der neuen Profile durch eine anwendungsspezifische Adaption des Pultrusionsverfahrens erfolgte. Hierfür wurde eine Vorrichtung entwickelt und umgesetzt. Die Vorrichtung dient der Herstellung einer Helixstruktur mittels eines radial umlaufenden Zwirnes in einem definierten Winkel entlang der Abzugsrichtung (UD-Faserlager) vor der Aushärtung des Harzsystemes (Abb. 2).
Ein weiteres Ziel war die Entwicklung einer geeigneten Stabprofilierung. Hierfür wurde eine neuartige Fadenstruktur für die neuentwickelten BFK-Stäbe generiert, die gleichermaßen einen hohen Stab-Beton-Verbund und einen hohen Profilierungs-Stab-Verbund gestattet. Durchgeführte umfangreiche Marktrecherchen brachten keine zielführenden vorgefertigten Lösungen hervor. Dennoch konnte mit technischer und beratender Unterstützung der Alterfil Nähfaden GmbH, ein neuartiger Basaltzwirn mit den gewünschten Eigenschaften konfiguriert werden. Diese Entwicklung basierte auf komplexen Harztränkungs- und Umschlingungsversuchen, aus denen ein Zwirn hervorging, der mit ausreichend guten Kapillareffekten für die Harztränkung bei gleichzeitig hoher Deformationsbeständigkeit während der Fadenumlenkung ausgestattet ist.
Im Ergebnis konnte ein BFK-Bewehrungsstab mit einer neuartigen Oberflächenprofilierung hergestellt werden (Abb. 3).

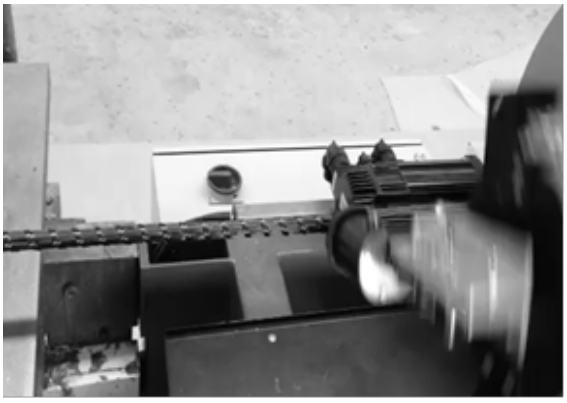


Abb. 2: Aufbringung der Helixstruktur

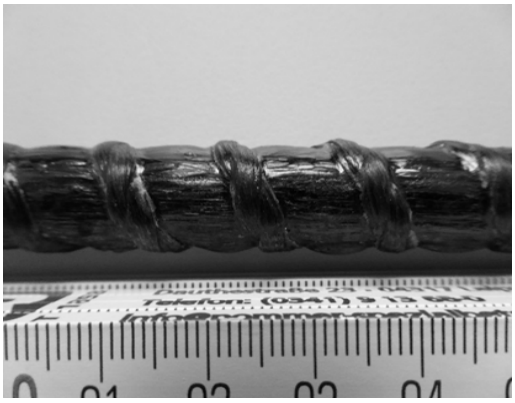


Abb. 3: BFK-Stab- Straff Zwirn umwickelt

3.2 Materialeigenschaften FKV-Bewehrungsstäbe

Im Ergebnis der Untersuchung zur Dauerhaftigkeit der Bewehrung im alkalischen Milieu konnte gezeigt werden, dass die vorhandenen FKV-Bewehrungsstäbe nur eine sehr geringe Masseänderung (bis 1 Masseprozent) bei Lagerung in der hochalkalischen Matrix aufweisen. Somit können alle untersuchten FKV-Bewehrungsstäbe als alkaliresistent betrachtet werden.
Im Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung wurde verifiziert, dass alle Proben einen sehr hohen Faservolumengehalt von über 55 Volumenprozent. aufweisen. Dieser hohe Fasergehalt ist in der Regel nur durch Herstellung mit dem Pultrusions- bzw. Pullwindingverfahren umsetzbar.

3.3 Beton - FKV-Bewehrungsstab-Verbund

Als anwendungsspezifische Beurteilung des Verbundverhaltens zwischen den FKV-Bewehrungsstäben (und konventionellen B500 B als Referenz) und der Betonmatrix wurde der Pull-Out Versuch nach REHM durchgeführt. Im Ergebnis ist festzustellen, dass die Versagenskriterien am Probekörper einerseits Spaltzugversagen und andererseits Abscherung der Betonkonsolen zwischen den Bewehrungsprofilen am Stab sind. Das Spaltzugversagen der Betonmatrix trat bei allen Proben auf (Abb.4; Abb. 5).

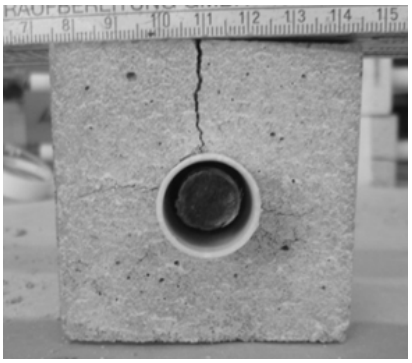


Abb. 4: Rissverlauf am Probekörper

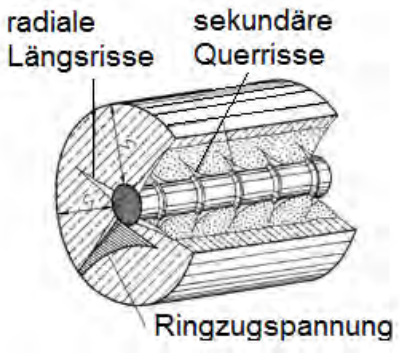


Abb. 5: Entstehung Rissverlauf [3]

Ein signifikantes Merkmal dieses Versagenstyps ist der typische Rissverlauf am Probewürfel, der zum Kraftabfall und damit zur Beendigung der Messung führte. Die während der Versuchsdurchführung entstehenden Zugspannungen führten infolge der Stabverschiebung zu Mikrorissen entlang der Hauptzugspannung. Bei Belastungssteigerung stellten sich radial verlaufende Ringzugspannungen ein, wobei je ausgeprägter die Rippenstruktur ist, umso höher können sich Ringzugspannungen ausbilden, die schließlich zu Längsrissen und zum Bruch der Betonprobe führen. Ein Bruch der Bewehrungsstäbe infolge der Zugbeanspruchung im Pull-Out-Versuch nach REHM wurde nicht festgestellt. Durch Sichtprüfung der Bruchbereiches konnte bei den Probenchargen „GFK-Stab- Profilierung durch Besandung“, BFK-Stab- nachträglicher Umwicklung mit Zwirn“ und „BFK-Stab- Straff mit verdrehtem Roving umwickelt“ eine Beschädigung der Stabprofilierung festgestellt werden. Die anderen Probenchargen wiesen dagegen keine Stabbeschädigung auf. Hier wurde eine Abscherung der Betonkonsolen beobachtet.

Die ermittelten Kurven der Verbundspannungs-Schlupf-Beziehung zeigen (Abb. 6), dass die Verbundwirkung von FKV-Stäben analog zum Betonstahl auf den Anteilen des Haft-, Reibungs- und Formverbundes beruht.

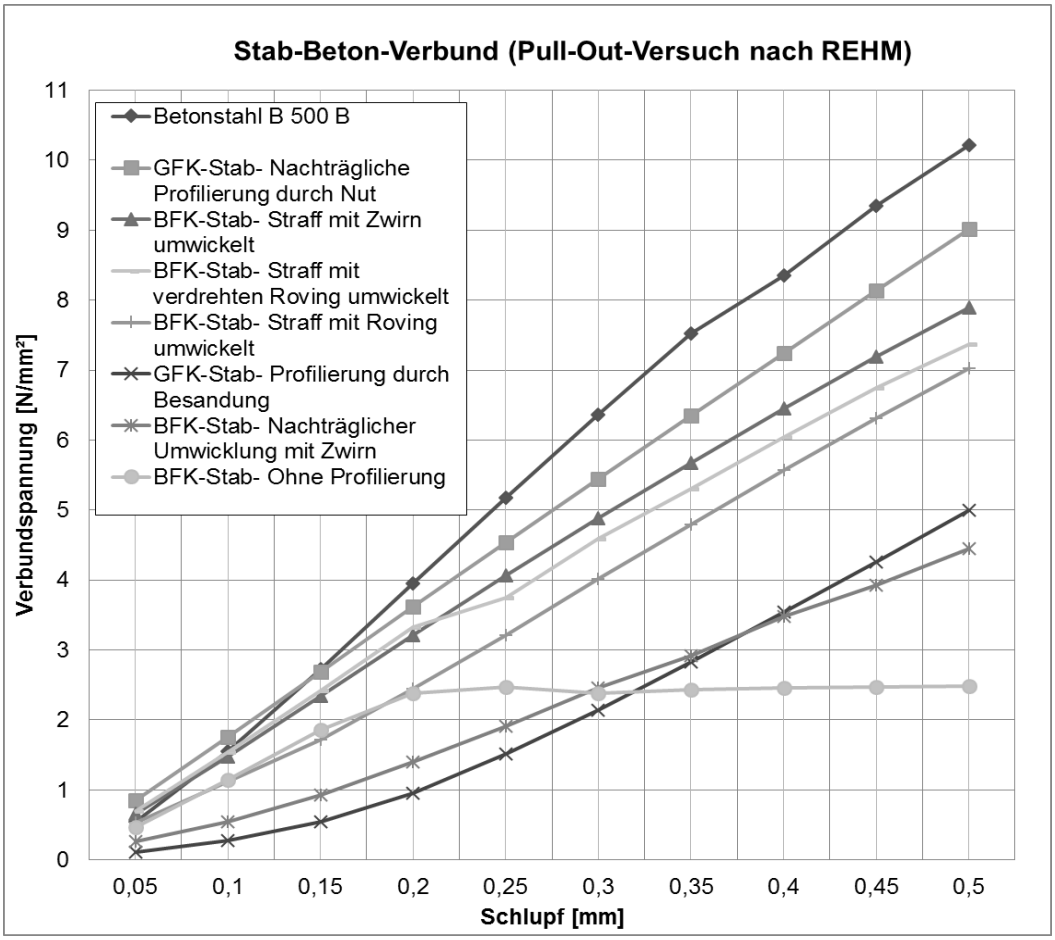


Abb. 6: Ergebnisse Pull-Out-Versuch nach REHM

Im direkten Vergleich zu den vorhanden basaltfaserbasierenden Bewehrungsstäben konnte mit den eigens entwickelten BFK-Bewehrungsstäben (BFK-Stab: straff mit Zwirn umwickelt) die höchste Verbundfestigkeit zwischen Stab und Beton festgestellt werden.

3.4 Referenz Abdeckplatten

Auf Basis der erfolgreichen Untersuchungen im Labormaßstab folgte der Bau von Referenzobjekten für praxistaugliche Beurteilungen. Hierbei wurde als Referenzobjekt eine Abdeckplatte sowohl für vollbiologische Kleinkläranlagen als auch für Wartungsschächte mit der neuartigen BFK-Stabbewehrung erstellt und geprüft.
Aus umfangreichen Recherchen nach allgemeinverbindlichen Bemessungsgrundlagen für FKV-Bewehrungsstäbe gingen keine Lösungen hervor, so wurde eine Vorauslegung der Abdeckplatten mit dem neuartigen Bewehrungssystem analog zu den Bemessungsgrundlagen bei der Stahlbetonbemessung durchgeführt. Hierbei erfolgte die Bestimmung des Anteils an Mindestbewehrung, die einen Mindestrovinganteil in Zugrichtung des Bauteils aufzeigte. Zudem wurde auf der Grundlage eines konventionellen stahlbewehrten Abdeckplattentyps aus dem Produktsortiment

der Bergmann GmbH (T1 120) ein direkter Vergleich zum Abbilden der dort vorhandenen konstruktiven Details durchgeführt. So etwa wurde auf Basis des gleichen Bewehrungsanteils wie an herkömmlichen Bewehrungskonstruktionen eine neue BFK-bewehrte Abdeckplatte entwickelt. Die geometrische Gestalt (Abmessungen, Hinterschneidungen und Anschlagpunkte) sowie die Betonmischung beider Musterplattentypen sind für die Vergleichbarkeit identisch. Der herkömmliche Plattentyp T1 120 mit einer Stärke von 120 mm ist einlagig mit Stahl bewehrt. Die Aushärtezeit betrug mindestens 28 Tage.
Für die Beurteilung der Projektergebnisse wurde ein direkter Vergleich bezüglich der Biegezugeigenschaften im Dreipunktbiegeversuch (Prüfmaschine: RUDOLPH-300; Abb. 7; Abb. 8) als Kriterium der Tragfähigkeit der beiden Plattentypen durchgeführt. Der Versuch galt bei einen Kraftabfall von 10 KN als beendet.

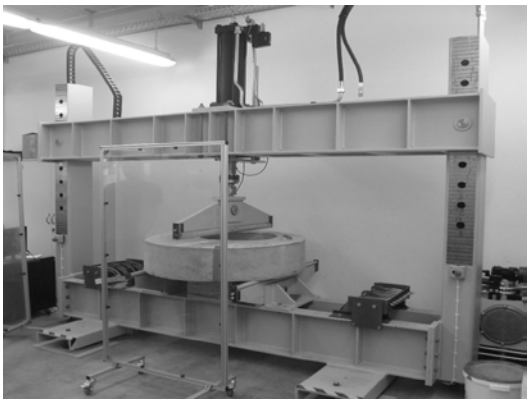


Abb. 7: Prüfmaschine RUDOLPH-300

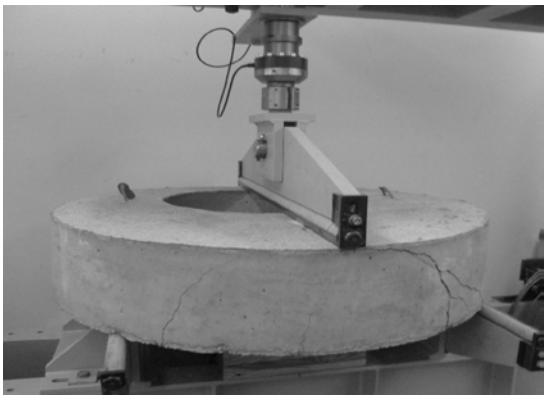


Abb. 8: Prüfung der Abdeckplatte

Im Ergebnis konnten keine signifikanten Unterschiede im Rissverhalten (Erstriss, Rissausbreitung) festgestellt werden. Im nachfolgenden Diagramm ist der Kurvenverlauf dargestellt. (Abb. 9).

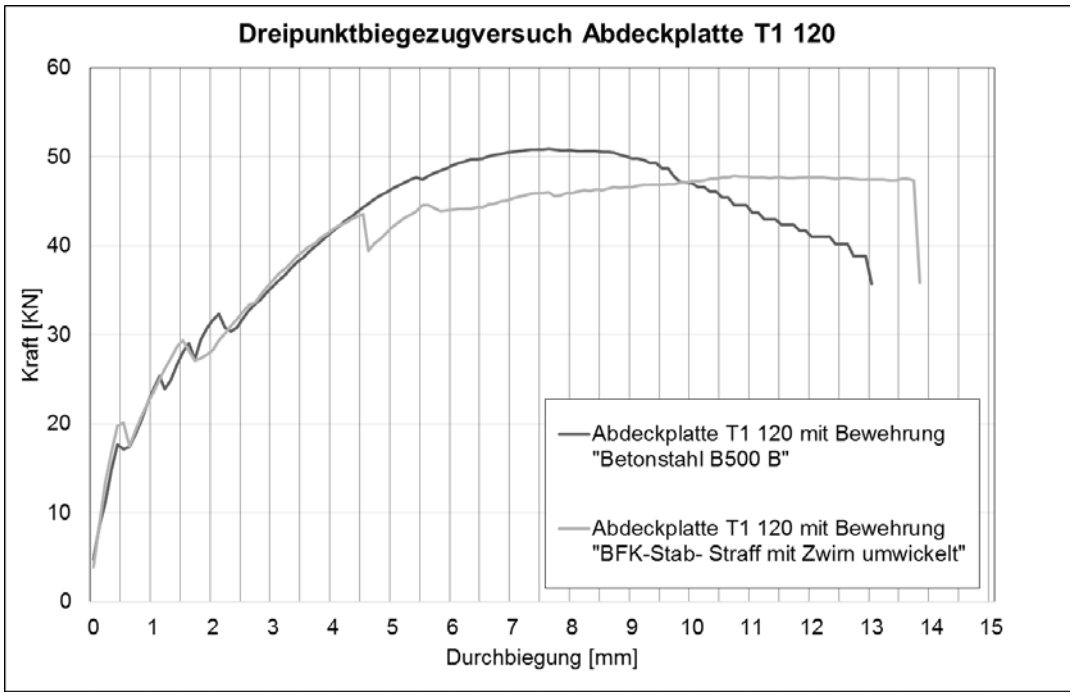


Abb. 9: Kraft-Weg-Diagramm Dreipunktbiegezugversuch Abdeckplatten T1 120

Der ermittelte Kurvenverlauf aus dem Kraft-Weg-Diagramm zeigte im Zustand I (Beton ist nicht gerissen) keine Unterschiede (Erster Kraftabfall ca. 18 kN). Im Zustand II (Beton im gerissenen Zustand) ist der Anstieg im Kurvenverlauf bei den BFK-bewehrten Abdeckplatten geringfügig flacher als bei den stahlarmierten Platten. Dies ist vermutlich auf den höheren E-Modul von Stahl im Vergleich zu BFK-Stäben zurückzuführen.

4 Zusammenfassungen

Im Rahmen dieser Entwicklung konnte deutlich gezeigt werden, dass die neu-entwickelten Bewehrungsstäbe aus basaltfaserverstärkten Kunststoffen mit einer helix-förmigen Stabumwicklung aus Zwirnen im Vergleich zu den bisherigen FKV-Bewehrungsstäben nach dem Stand der Technik sehr viel Potential haben. Dies betrifft insbesondere die Verbesserung des Stab-Beton-Verbundes, die Erhöhung von Dauerhaftigkeitseigenschaften und eine damit einhergehende Verbesserung der Kosten- und Ressourceneffizienz für Betonfertigteile (Abdeckplatten, Absetzbecken (Ring-bauweise, Monolithisch).
Ein weiterer Vorteil der BFK-Bewehrungsstäbe besteht darin, dass neben der hohen Korrosionsbeständigkeit, keine elektrische Leitfähigkeit besteht. Besonders für Verkehrsbereiche mit Induktionsschleifen ist diese Bewehrung interessant, damit eine Streustrombildung komplett auszuschließen ist. Versuche haben auch hier dieses Potential eindrucksvoll bestätigt. Somit kann durch die weitere zukünftige Anwendung der BFK-Bewehrungsstäbe eine Vielzahl neuer Einsatzgebiete für leichtere und effizientere Bauweisen entstehen.

Literatur

[1] L. Kroll, S. Gelbrich, M. Lindner, Basaltfasern im Bauwesen, Cluster-Treff /Basaltfaser-Forum, Spalt, 2014.

[2] Funke, H; Development of a new hybrid material of textile reinforced concrete and glass fibre reinforced plastic. In: Hufenbach, W. A.; Gude, M.: Procedia Materials Science. Materials Science Engineering, Symposium B6 - Hybrid Structures. Volume 2, pp. 103-110, ISSN 2211-8128.

[3] Füllsack-Köditz: Verbundverhalten von GFK-Bewehrungsstäben und Rissentwicklung in GFK-stabbewehrten Betonbauteilen: Dissertation: Bauhaus-Universität Weimar: 2004

[4] DIN 12390-2 ;Prüfung von Festbeton- Teil 2; Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfung; Beuth Verlag, Berlin, 2009

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Sandra Gelbrich
Dipl.-Ing. Marco Lindner marco.lindner@mb.tu-chemnitz.de
Technische Universität Chemnitz
Professur Strukturleichtbau und Kunststoffverarbeitung
Reichenhainer Straße 31/33
09126 Chemnitz

Scheydt, J. C.

Einsatz des Beschleuniger-Systemtests (BEST) zur Beurteilung von Spritzbetonzement

1 Einleitung

Seit den 1960er Jahren hat sich im europäischen Tunnelbau die Spritzbetonbauweise etabliert. Bei der Spritzbetonbauweise erfolgt zunächst der Ausbruch des anstehenden Gesteins z. B. durch Sprengen. Im Anschluss wird die entstehende Gebirgsoberfläche durch das Aufbringen von Spritzbeton gesichert. Im Tunnelbau wird heute überwiegend das Nassspritzverfahren verwendet (Abbildung 1, links).

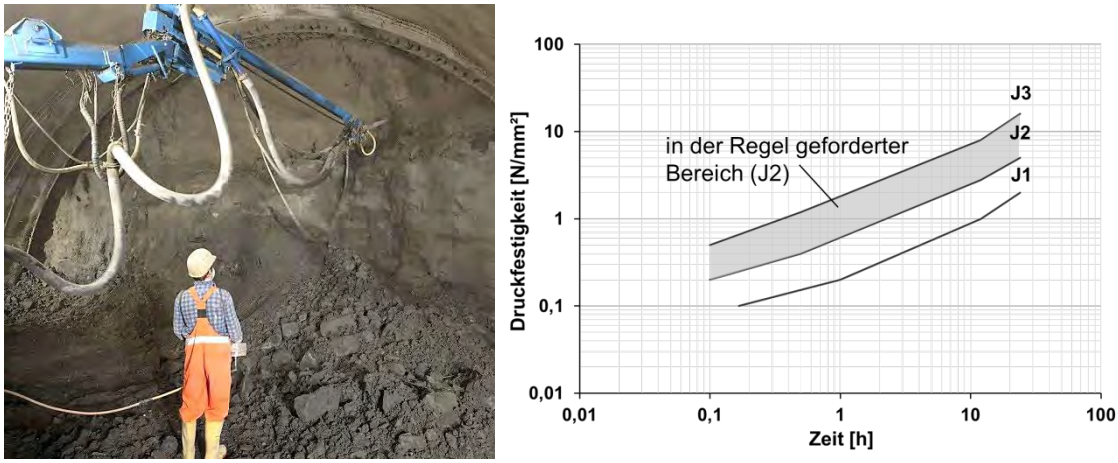


Abbildung 1: Nassspritzverfahren im Tunnelbau (links) und Frühfestigkeitsklassen J1, J2 und J3 zur Einstufung von Spritzbeton (rechts)

Hierbei wird der Beton als sog. Bereitstellungsgemisch bis zur Spritzdüse befördert. Dort wird Erstarrungsbeschleuniger zugesetzt, der eine schnelle Festigkeitsentwicklung insbesondere des über Kopf aufgebrachten Spritzbetons bewirken soll. Aus Gründen der Arbeitssicherheit kommen meist alkalifreie Erstarrungsbeschleuniger zur Anwendung.

Spritzbeton bis zu einem Betonalter von 24 Stunden wird entsprechend seiner Festigkeitsentwicklung in die Frühfestigkeitsklassen J1, J2 oder J3 nach [1, 2] eingestuft, vgl. Abbildung 1 (rechts). In der Regel wird von bauausführender Seite die Frühfestigkeitsklasse J2 gefordert.

Vor dem Einsatz eines Spritzbetonzements auf der Baustelle ist es unerlässlich, dessen Verhalten im reaktiven Spritzbetonsystem sowie die Einflussfaktoren auf die Reaktivität des Systems beurteilen zu können. Dies ist z. B. mit dem bewährten aber aufwendigen Laborspritzverfahren möglich. Nachfolgend wird der Beschleuniger-Systemtest (BEST) vorgestellt, der bei geringerem Prüfaufwand ebenfalls eine Differenzierung unterschiedlich reaktiver Systeme ermöglicht.

2 Prüfverfahren für Spritzbetonzement

2.1 Laborspritzverfahren

Ein bewährtes Verfahren zur Beurteilung der Spritzbetonperformance ist der Laborspritzversuch, der im Labor der HeidelbergCement AG durchgeführt wird [3]. Hierbei werden Prüfplatten nach [4] hergestellt (Abbildung 3). An diesen sog. „Spritzkisten“ wird die zeitliche Entwicklung der Druckfestigkeit entsprechend [2] ermittelt, und es kann eine Einteilung des Spritzbetons in die Frühfestigkeitsklassen J1, J2 und J3 nach [1, 2] erfolgen. Der Laborspritzversuch wird unter Verwendung von Beton als Bereitstellungsgemisch durchgeführt, der nach Tabelle 1 zusammengesetzt ist. Die Zudosierung des Beschleunigers im Versuch erfolgt ebenso wie auf der Baustelle an der Spritzdüse.

Tabelle 1: Zusammensetzung der im Laborspritzversuch untersuchten Betone

Material	**Einwaage**
Zement	450 kg/m³
Kalksteinmehl	150 kg/m³
Gesteinskörnung 0/8 mm	1440 kg/m³
Wasser	225 kg/m³
Fließmittel	variabel*)
*) Dosierung so, dass ein Ausbreitmaß von 570 bis 610 mm erreicht wird	

Abbildung 3: Herstellung von Prüfplatten (sog. „Spritzkisten“) im Laborspritzversuch

Verglichen mit Spritzbetonrezepturen, die auf der Baustelle eingesetzt werden, weist der Beton für den Laborspritzversuch einen höheren Mehlkorngehalt auf. Dies ist notwendig, da im Laborspritzstand der HeidelbergCement AG eine Schneckenpumpe zum Einsatz kommt, während das Spritzmobil, mit dem das Bereitstellungsgemisch auf der Baustelle bis zur Spritzdüse gefördert wird, mit einer Kolbenpumpe ausgestattet ist.

Durch Temperieren der Ausgangsmaterialien wird im Laborspritzversuch eine vergleichsweise geringe Frischbetontemperatur von 18 ± 2 °C bei Spritzbeginn eingestellt. Dies hat zur Folge, dass die im Labor generierten Druckfestigkeiten meist niedriger

sind, als die mit dem gleichen Zement auf der Baustelle ermittelten Werte, so dass die Laborprüfung „auf der sicheren Seite“ liegt.

Die Streubreite bzw. die Wiederholbarkeit des Laborspritzversuchs ist in Abbildung 4 für den Zement 1 (Spritzbetonzement) bei einer Beschleunigerdosierung (BE1) von 6,0% und einer Fließmitteldosierung (FM1) von 1,0% bezogen auf das Zementgewicht dargestellt.

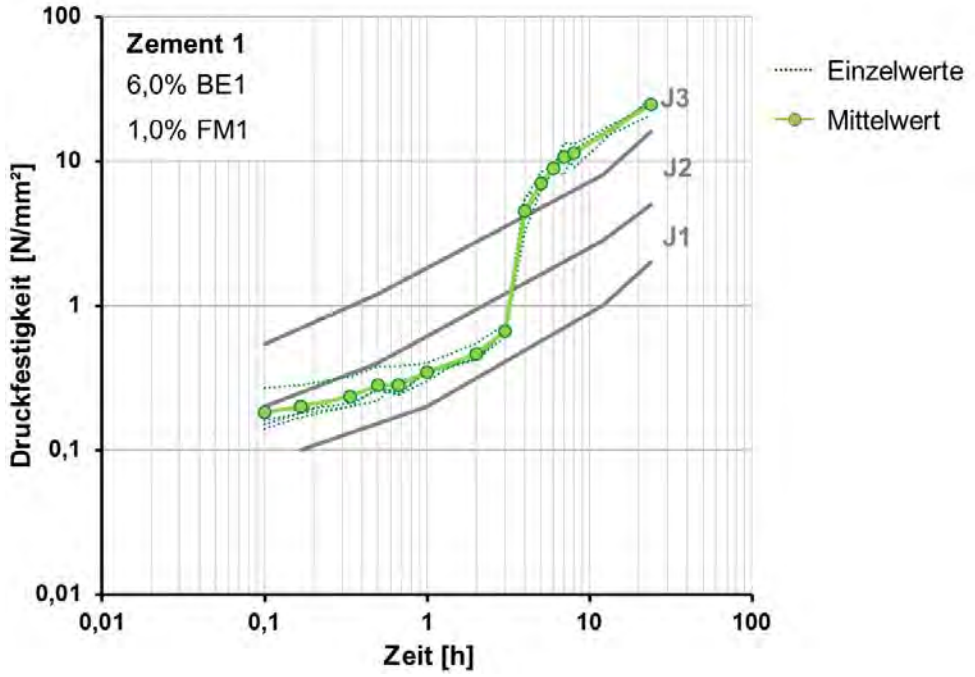


Abbildung 4: Wiederholbarkeit und Streubreite des Laborspritzversuchs mit Zement 1, 6,0% BE1 und 1,0% FM1 (BE: alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger, FM: Fließmittel)

Die Durchführung des Laborspritzversuchs ist mit einem hohen Materialbedarf (ca. 110 Liter Beton je untersuchter Rezeptur) sowie vor allem zeitlichem und personellem Aufwand (Einsatz von ein bis drei Laboranten, ein Laborspritzversuch pro Arbeitstag) verbunden.

2.2 Beschleuniger-Systemtest (BEST)

Im Beschleuniger-Systemtest (BEST) wird die Eindringkraft eines Penetrometers in einen Mörtel nach Zugabe von Erstarrungsbeschleuniger in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Die Messwerte werden meist über einen Zeitraum von einer Stunde erfasst. Dies ist zur Beurteilung der anfänglichen Reaktivität des Spritzbetonsystems, die für das Über-Kopf-Spritzen ausschlaggebend ist, in der Regel ausreichend.

Der BEST basiert auf dem Penetrometerversuch der Kurita Europe APW GmbH [5], welcher durch die HeidelbergCement AG modifiziert wurde. So erfolgt zum Beispiel der Vorschub des Penetrometers im BEST nicht manuell, sondern automatisch, wodurch eine konstante Eindringkraft gewährleistet wird. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Durchführung des BEST erfolgt im Laborklima (20°C, 65% r. F.). Die Zusammensetzung der im BEST untersuchten Mörtel ist in Tabelle 2 angegeben.

Abbildung 5: Versuchsaufbau zur Durchführung des Beschleuniger-Systemtests (BEST) mit automatisiertem Vorschub

Tabelle 2: Zusammensetzung der im BEST untersuchten Mörtel

Material	**Einwaage**
Zement	190 g
Quarzsand	190 g
Wasser	95 g
Fließmittel (FM)	variabel*)
Beschleuniger (BE)	variabel*)
*) Dosierung entsprechend der Baustellenrezeptur des Spritzbetons	

Quarzsand, Zement und Wasser werden zunächst unter Verwendung eines handelsüblichen Küchen-Handmixers gemischt, bevor das Fließmittel zugegeben wird. An das Untermischen des Fließmittels schließt sich eine 10-minütige Ruhezeit des Mörtels an. Nach dem Aufmischen des Mörtels erfolgt die Zugabe des Erstarrungsbeschleunigers und abschließend das Verdichten des Mörtels durch definiertes Klopfen des Behälters auf eine starre Unterlage. Die Messung der Eindringkraft erfolgt mit dem Nadelpenetrometer in der Regel 3, 6, 10, 20, 30 und 60 Minuten nach Beschleunigerzugabe. Pro Messzeitpunkt werden fünf Einzelmessungen durchgeführt. Im Diagramm ist als Datenpunkt jeweils der Mittelwert aus den Einzelmessungen zum jeweiligen Messzeitpunkt dargestellt. Die Streubreite bzw. Wiederholbarkeit des BEST ist am Beispiel des Zements 1 für eine Beschleunigerdosierung (BE2) von 6,5 % und eine Fließmitteldosierung (FM2) von 1,1 % bezogen auf das Zementgewicht in Abbildung 6 dargestellt.

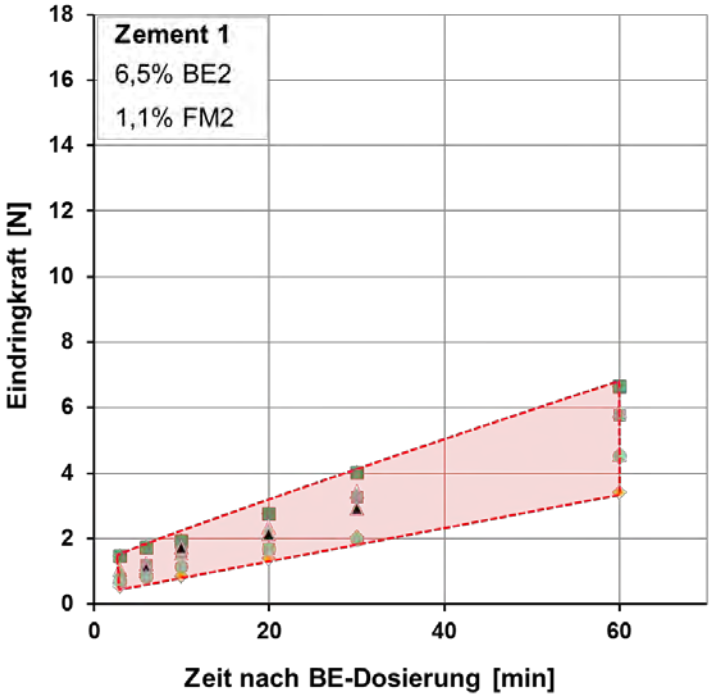


Abbildung 6: Streubreite des BEST mit Zement 1 sowie 6,5% BE2 und 1,1% FM2 (Referenzbereich)

Diese Streubreite ist für jede Zementsorte eines Herstellwerks zu ermitteln, die für den Spritzbetoneinsatz auf der Tunnelbaustelle vorgesehen ist. Die zur Ermittlung herangezogene Zementprobe muss eine unter Baustellenbedingungen bekannte, durchschnittliche und hinreichende Performance im Spritzbeton aufweisen.

Ist dies gewährleistet, so dient die mittels BEST generierte Streubreite als Referenzbereich und kann zur Beurteilung der Reaktivität des Spritzbetonzements bzw. des beschleunigten Mörtelsystems herangezogen werden. Die Versuchsergebnisse von im Vergleich zum Referenzmörtel reaktiveren, also leistungsfähigeren Systemen müssen dann im BEST deutlich oberhalb des zugehörigen Referenzbereichs liegen. Weniger reaktive, leistungsschwächere Systeme führen hingegen zu Versuchsergebnissen unterhalb des Referenzbereichs.

In Abbildung 7 sind zwei unterschiedlich reaktive Mörtelsysteme dargestellt. In Mörtel A wurde der Erstarrungsbeschleuniger BE1 eingesetzt, der zu einem deutlich reaktiveren System führt, als die Verwendung des Referenzbeschleunigers BE2. Die mit Mörtel A erzielten Eindringkräfte liegen daher deutlich oberhalb des Referenzbereichs. Diese Versuchsergebnisse dienten zur erfolgreichen Optimierung einer im Rahmen des Bahnprojekts Stuttgart-Ulm beanstandeten Spritzbetonrezeptur. Umfassende Informationen zum Vorgehen bei der Betonoptimierung mit Hilfe des BEST sind in [6] dargelegt.

Die Messdaten zu Mörtel B stellen Versuchsergebnisse im Rahmen der Eigenüberwachung des Zements 1 (Spritzbetonzement) dar. Obwohl derselbe Erstarrungsbeschleuniger sowie dasselbe Fließmittel wie im Referenzmörtel bei gleicher Dosierung eingesetzt wurden, lagen die ermittelten Eindringkräfte unterhalb des Referenzbereichs. Als Ursache für die geringere Reaktivität des Systems wurde die untersuchte

Zementcharge identifiziert und es konnten Gegenmaßnahmen in der Zementproduktion eingeleitet werden.

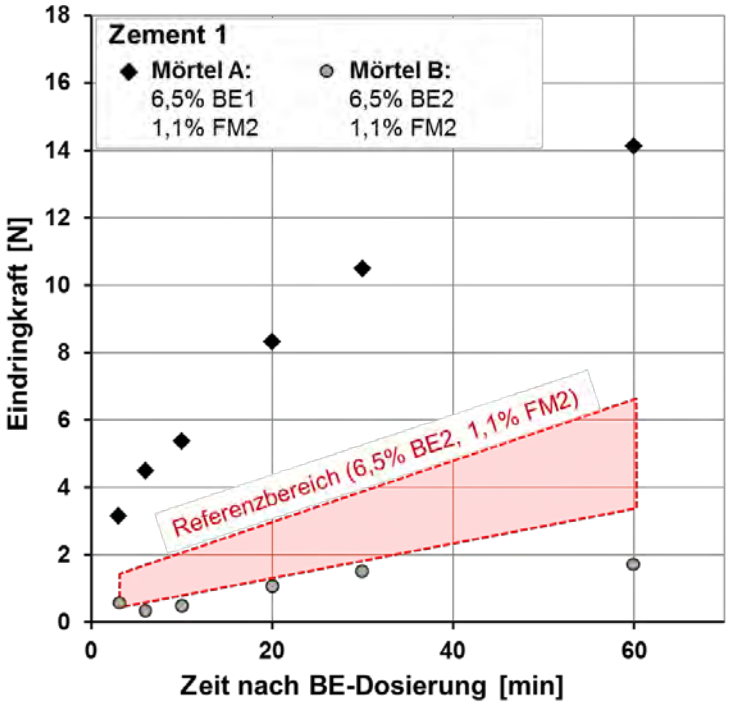


Abbildung 7: Beurteilung der Reaktivität von Mörtelsystemen mit Hilfe des BEST

Der BEST kann im Vergleich zum Laborspritzversuch mit einem deutlich geringeren Zeit-, Personal- und Materialaufwand durchgeführt werden (Einsatz von einem Laboranten, Durchführen von 8 bis 10 Versuchen pro Arbeitstag, ca. 0,3 dm³ Mörtel pro Versuch erforderlich).

2.3 Gegenüberstellung von Laborspritzversuch und Beschleuniger-Systemtest

Die Durchführung des Laborspritzversuchs ist sehr aufwendig. Dem gegenüber steht der BEST, der mit weniger Personal- und Materialeinsatz innerhalb kürzerer Zeit mehr Ergebnisse liefert.

Letztlich stellte sich jedoch die Frage, inwiefern sich die Versuchsergebnisse des bewährten Laborspritzversuchs mit dem neuen Prüfverfahren abbilden lassen. Hierzu wurden Ergebnisse des BEST ausgewertet, zu denen vergleichbare Ergebnisse des Laborspritzversuchs vorlagen.

Die Ergebnisse aus den Laborspritzversuchen und die zugehörigen Versuchsergebnisse des BEST sind in Abbildung 8 gegenübergestellt. In Analogie zur Darstellung der Ergebnisse der Spritzversuche wurde die Skalierung des BEST-Diagramms ebenfalls logarithmisch gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

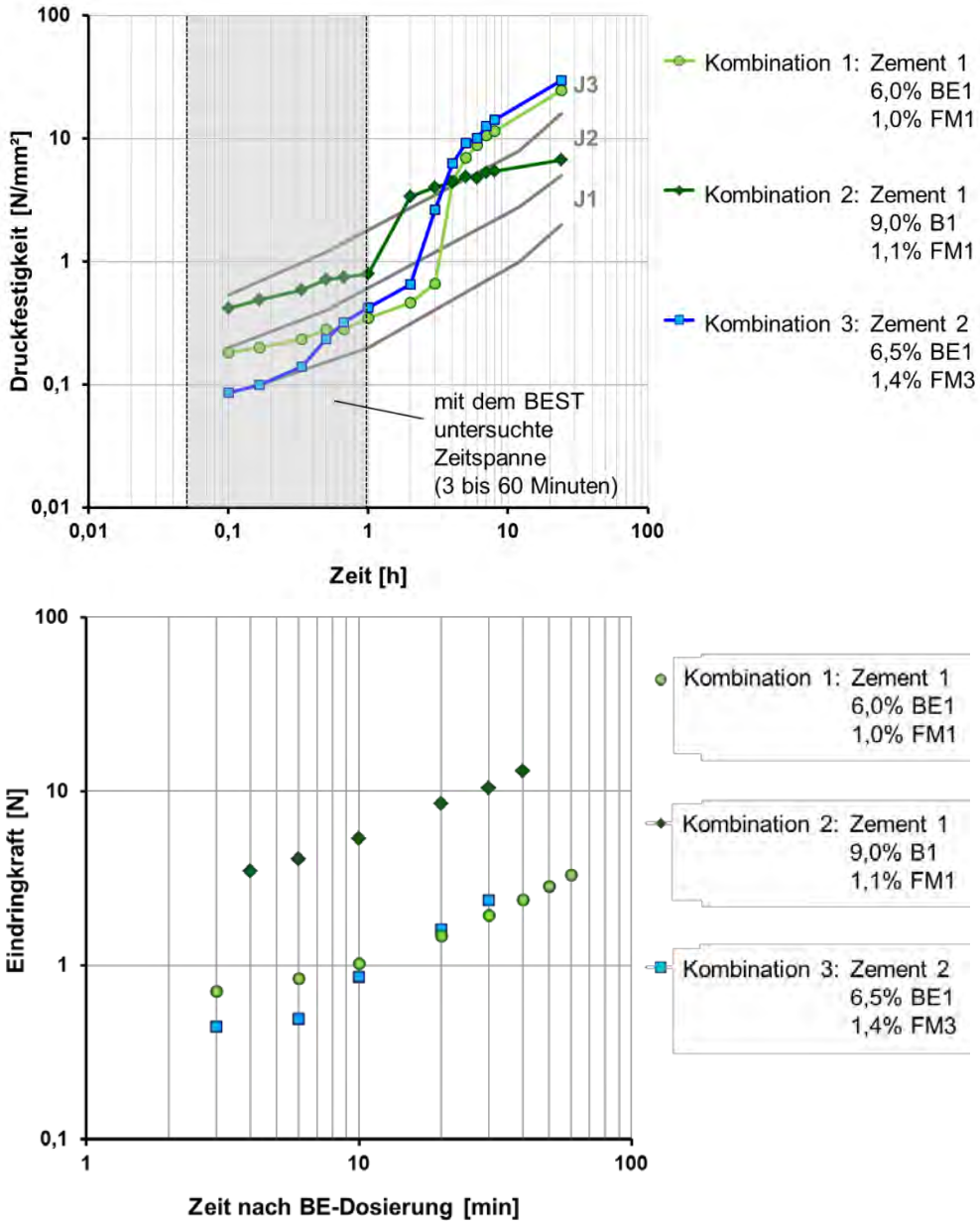


Abbildung 8: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Laborspritzversuche (oben, Betonalter 6 Minuten bis 24 Stunden) und des BEST (unten, Mörtelalter 3 Minuten bis maximal 60 Minuten)

Sowohl im Laborspritzversuch als auch im BEST hebt sich die Kombination 2 deutlich ab vom Versuch mit Kombination 1. Darüber hinaus zeigte Kombination 3 ähnlich wie im Laborspritzversuch bis zum Prüfalter von 20 Minuten geringere Messwerte als Kombination 1 (vgl. Abbildung 8). In beiden Fällen ließen sich demnach die Ergebnisse des Spritzversuchs im BEST abbilden und es ist eine Differenzierung zwischen den unterschiedlich reaktiven Systemen in Analogie zum Laborspritzversuch möglich.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Beim sogenannten Beschleuniger-Systemtest (BEST) handelt es sich um ein Penetrationsverfahren, das die Eindringkraft eines Penetrometers in einen Mörtel nach Zugabe von alkalifreiem Erstarrungsbeschleuniger in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt.

Zwar wird mit dem BEST lediglich die Anfangsreaktivität von Mörtelsystemen bis zu einem Mörtelalter von maximal 60 Minuten erfasst. Dennoch ermöglicht der BEST ebenso wie das Laborspritzverfahren eine Differenzierung unterschiedlich reaktiver Systeme. Hierbei ist der Zeit-, Personal- und Materialaufwand zur Durchführung des BEST deutlich geringer als beim Laborspritzversuch.

Der BEST eignet sich somit als effiziente Methode im Rahmen der Eigenüberwachung von Spritzbetonzement sowie auch zur Optimierung von Spritzbetonsystemen.

Bislang wurde keine Korrelation zwischen der im BEST ermittelten Penetrationskraft und der im Laborspritzverfahren ermittelten Druckfestigkeit abgeleitet. Langfristiges Ziel ist es aber, Wertebereiche im BEST zu definieren, die den Frühfestigkeitsklassen J1, J2 und J3 zugeordnet werden können. Zumindest in einem Zeitraum bis 60 Minuten nach Beschleunigerzugabe wäre dann eine Klassifizierung des Systems mit Hilfe des BEST in Analogie zum Laborspritzversuch möglich.

3 Literatur

[1] Richtlinie Spritzbeton. Österreichische Vereinigung für Beton- und Bautechnik (Hrsg.). Wien, 2009

[2] EN 14487-1:2005 (D): Spritzbeton – Teil 1: Begriffe, Festlegung und Konformität. Beuth Verlag, Berlin, 2005

[3] Boos, P., Dietermann, M.: Nassspritzbeton-Performance – Laborprüfverfahren und Einflussfaktoren in der Praxis/Wet Shotcrete Performance – Laboratory Test Methods and influencing Factors in Practice. In: Tunnel (2010), Nr. 6, S. 31-41

[4] EN 14488-1:2005 (D): Prüfung von Spritzbeton – Teil 1: Probenahme von Frisch- und Festbeton. Beuth Verlag, Berlin, 2005

[5] Kurita Europe APW GmbH (ehemals BK Giulini GmbH): Prüfanweisung zum Penetrometerversuch. Ludwigshafen, 2014

[6] Scheydt, J. C.: Einfluss der reaktiven Komponenten auf die Spritzbetonperformance/ Influence of the Reactive Components on Shotcrete Performance. In: Tunnel (2015), Nr. 3, S. 12-17

Gelbrich, S., Funke, H., Ehrlich, A., Petzoldt, C.

Integration von freigeformten textilen Bewehrungen zur Herstellung dünnwandiger Betonschalen

1. Einleitung

Der Verbundwerkstoff Textilbeton bietet gegenüber klassischen Massivbauweisen aufgrund der Einsparung von Ressourcen hohes Leichtbau-Potential und erschließt somit neue Anwendungsgebiete, die auf filigrane Strukturbauteile abzielen [1]. Durch die Verwendung von nicht-korrodierenden Bewehrungstextilien, etwa aus alkaliresistentem Glas oder Carbon, können Betondeckungen minimiert und extrem schlanke Betonbauteile dauerhaft und nachhaltig umgesetzt werden. Neben seiner hohen Festigkeit, geringen Mindestbetonüberdeckung und guten Dauerhaftigkeit werden neue Freiheitsgrade bei der Gestaltung von Bauelementen gestattet. Mit Textilbeton kann nach dem derzeitigen Stand der Technik eine Biegezugfestigkeit von bis zu 45 MPa bei Materialdicken von etwa > 20 mm erreicht werden [2-3]. Für eine Erweiterung des Anwendungsspektrums von textilbewehrten Platten zu filigranen Tragstrukturen, wie z. B. gekrümmten Schalen sind hinsichtlich Materialkomposition und Herstellungstechnologie neue Lösungsansätze erforderlich.
Bereits in den 1930er Jahren wurden Schalenkonstruktionen aus Stahlbeton von den Architekten Felix Candela und Heinz Isler technologisch vorangebracht. Dabei resultierten Strukturformen, die ein besonders günstiges Tragverhalten aufweisen und sich wegen ihrer Geometrie mit geringem Aufwand erzeugen ließen. Aufgrund der Korrosionsproblematik der Stahlbewehrung in filigranen Bauelementen sind derartige Schalenformen heute nur mit erhöhtem Aufwand umsetzbar. Hier bietet der textilbewehrte Beton viel Potential, derartige Tragsysteme mit geringen Bauteildicken herzustellen. Dementsprechend wurden an der TU Chemnitz textilverstärkte Betonschalen entwickelt, berechnet, technologisch umgesetzt und im Rahmen von freigeformten Versuchsbauwerken in Schalenbauweise errichtet.

2. Materialien und Methoden

2.1. Feinbeton

Für die Umsetzung der Textilbetonschalen wurde eine neue Materialzusammensetzung des Feinbetons entwickelt (siehe Tab. 1). Diese Mischung ist mit einem w/b-Wert von 0,40 sowohl spachtel- als auch spritzfähig. Neben Weißzement vom Typ 52,5 R wurde Centrilit als puzzolanisches Bindemittel eingesetzt. Als Gesteinskörnung sind sowohl Dolomitsand von 0,1 bis 1 mm Korngröße als auch Dolomitmehl mit 0 bis 160 µm Korngröße enthalten. Zur Erhöhung der Erstrissspannung sind weiterhin integrale AR-Glaskurzfasern beigefügt. Als Zusatzmittel sind zudem ein Hochleistungsfließmittel mit einem Polycarboxylatether-Anteil (PCE) von 30 M.-%, ein Verzögerer sowie ein Dichtungsmittelmittel beigefügt.
Die Herstellung und Lagerung der Probekörper für die Festigkeitsprüfungen des Festbetons erfolgte in Anlehnung an DIN EN 12390-2. Die Druck- und 3-Punkt-Biegezugfestigkeit wurde nach DIN EN 12390-4 bzw. DIN EN 12390-5 geprüft. Zudem wurde die geometrische Rohdichte nach DIN EN 12390-7 ermittelt. Die Dauerhaftigkeit des Betons wurde mittels CDF-Test nach RILEM TC 117-FDC durchgeführt.

Tab. 1: Mischungszusammensetzung des Feinbetons

Komponenten	**Massegehalt [kg/m³]**
Weißzement CEM I 52,5 R	580
Centrilit	100
Dolomitsand 0/1	1180
Dolomitmehl (0-160 µm]	150
Integrale AR-Glaskurzfasern (12 mm)	13
Wasser	270
Dichtungsmittel	7
Verzögerer	5
Hochleistungsfließmittel (30 M.-% PCE)	7

2.2 Textile Verstärkung

Zur Verstärkung der Feinbetonmatrix wurde das zweidimensionale Carbontextil Sigratex Grid 250 der Firma SGL verwendet. Das Sigratex Grid 250 besitzt eine Feinheit von 1800 tex sowie eine Imprägnierung von 21 M.-%. Zur Verbesserung des Verbundverhaltens zwischen Carbontextil und Feinbeton erfolgte eine zusätzliche Beschichtung des Textils mittels Epoxidharz der Firma R&G sowie unterschiedlichen Additiven, wie beispielsweise Quarzsand mit einem Größtkorn von 1 mm (vgl. Abb. 1 – rechts) oder Haftvermittler der Fa. Evonik. Die Coating-Textilien wurden anschließend in die Feinbetonmatrix eingebettet und zur Ermittlung der Festigkeitssteigerung durch die zusätzliche Beschichtung in 3-Punkt-Biegezugversuchen in Anlehnung an DIN EN 12390-5 sowie Auszugsversuchen geprüft. Die Auszugsversuche erfolgten an der Zugprüfmaschine Z100 der Firma Zwick/ROELL bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min. Dabei wurde der Betonkörper durch eine spezielle Vorrichtung niedergehalten und der beschichtete Roving ausgezogen.
Zur Umsetzung einer filigranen Schalenkonstruktion kann während des Beschichtungsprozesses gleichzeitig das Preforming des Textils vorgenommen werden, um die belastungsgerechte Integration des Textils zu gewährleisten (vgl. Abb. 1 – links). Dabei wurde das frisch beschichtete Textil in die Schalung drapiert sowie fixiert. Nach der Aushärtereaktion des duroplastischen Epoxidharzes erfolgte das Ausschalen des vorgekrümmten und zusätzlich beschichteten Carbontextils.

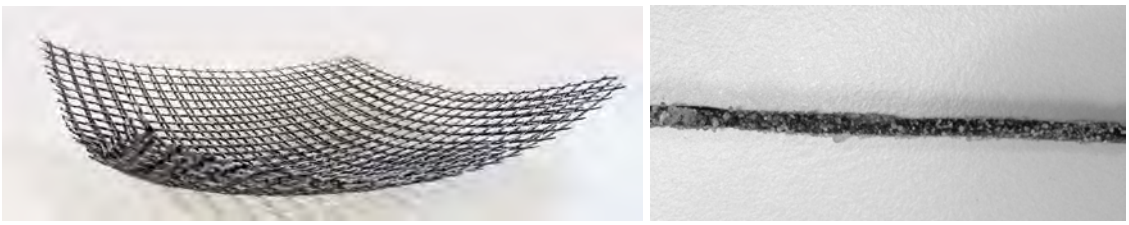


Abb. 1: Pregeformtes Carbon-Textil (links) und zusätzlich mit Quarzsand beschichteter Roving (rechts)

2.3. Textilbewehrter Beton

Für die Herstellung der textilbewehrten Betonschale wurde eine Lage der zweidimensionalen zusätzlich beschichteten Carbonverstärkung in die speziell angepasste spachtelfähige Feinbetonmatrix aus Tab. 1 eingebettet. Zur belastungsgerechten Integration der textilen Verstärkung in den Feinbeton wurden kunststoffbasierte Positionierhilfen (C-texClip) entwickelt, mittels 3D-Druck hergestellt und getestet (vgl. Abb. 2). Über Hinterschneidungen wurden die Positionierhilfen an die Kreuzungsstellen der Schuss- und Kettfäden des Carbontextils angeklippst und erlauben dabei eine definierte Betonüberdeckung von 5 mm. Die neuen dünnwandigen Textilbetonschalen zeichnen sich durch eine positionsgenaue Verstärkung aus, so dass die Ergebnisse der rechnerischen Simulation und Auslegung in den Versuchen zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte verifiziert wurden konnten.

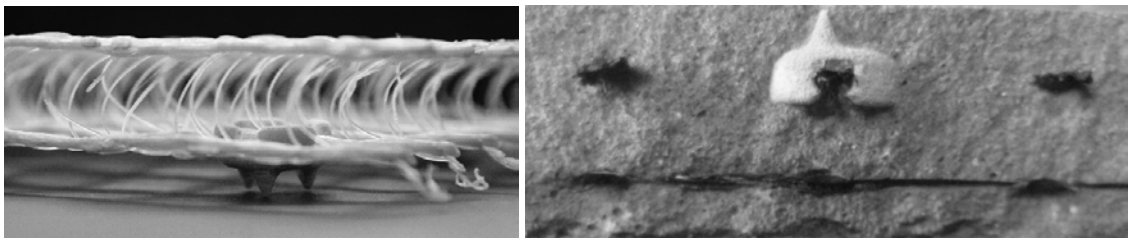


Abb. 2: Positionierhilfe „C-texClip“ am Verstärkungstextil (links) und eingebettet im Feinbeton (rechts)

2.3. Glasfaserverstärkte Kunststoff Schalung

Die Herstellung der dünnwandigen Textilbetonschalen erfolgte mittels frei formbarem, mehrschichtigem Schalungssystems aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK). Ein Vorteil dieser GFK-Schalungen ist die Gestaltungsfreiheit der Schalungsform zur Fertigung von filigranen Textilbetonelementen. Weiterhin kann eine exzellente Betonqualität in höchster Sichtbetonklasse bei gleichzeitig einfacher und effizienter Herstellung der Schalung im Handlaminier-, Gießverfahren und mittels Spritzbetontechnologie erreicht werden. Die Fertigung der GFK-Schalung erfolgt mittels Laminiertechnologie, wobei die mit duroplastischem Harz getränkten Glasfasergewebe schichtenweise zu einem Verbund aufgebaut werden und unter Raumtemperatur in einer Form aushärten. In der GFK-Schalung werden anschließend zuerst die textilen Bewehrungsstrukturen mit Harz beschichtet, vorgeformt und nach Entnahme mit Positionierhilfen versehen. Anschließend werden die Schalen mit integriertem Textil betoniert.

2.4. Funktionsintegration

Neben der Formfindung rückt zudem die ressourcen- und energieeffiziente Errichtung von multifunktionalen Elementen in den Fokus des modernen Bauens. Im Hinblick darauf kann mittels textiler Sensoren, im Gegensatz zu herkömmlichen Sensorbauweisen, eine Integration der Sensoren in das Material umgesetzt werden, was ihnen Schutz und Nähe zur Messstelle bietet sowie gestalterische Möglichkeiten eröffnet [4]. Eine Variante der textilen Sensorfertigung bietet die sticktechnologische Herstellung, wodurch robuste und bezogen auf ihre Größe und Form flexibel anpassbare Sensoren entstehen (siehe [5] bis [8]). Bei der Fertigung der Sticksensoren wurde ein Draht mittels Tailored Fiber Placement (TFP)-Verfahren auf einem Glasfaserflies verlegt und nach dem Versticken kontaktiert.

Mithilfe dieser Sticktechnologie wurden spezielle Touchsensoren in Handform (Abb. 3 - links) entwickelt und hergestellt. Diese Sensoren wurden in eine GFK-Platte einlaminiert und anschließend in die Textilbetonschale integriert (Abb. 3 – rechts). Mit diesen Sticksensoren lassen sich durch eine angepasste Steuerung verschiedene Lichtszenarien einstellen und aktiv regeln. Das System basiert dabei auf Elektroden bzw. Antennen, die ein räumlich begrenztes elektromagnetisches Feld aufbauen, wodurch bei Touch-Berührung des Schalenelements die Veränderung des Feldes registriert wird und durch Rückkopplung die kaskadierte Signalverarbeitungselektronik ein Schaltsignal erzeugt.

Abb. 3: Sticktechnologisch hergestellter Touchsensor (links) und Teil des Pavillonelementes mit eingebrachter Aussparungen für die Integration der GFK-Platte mit Touchsensor

Die Handstruktur scheint schlussendlich durch das transparente Laminat, sodass der Sensor sichtbar ist. Weiterhin erfolgte die Integration der homogen leuchtenden LED-Elemente zur Beleuchtung der Pavillons.

3. Ergebnisse

3.1 Festbetoneigenschaften des unbewehrten Betons

Die mechanischen und physikalischen Frisch- und Festbetoneigenschaften nach 28 Tagen sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Eigenschaften des Frisch- und Festbetons

Eigenschaft	**Nach 28 Tagen**
Luftgehalt im Frischbeton	4,5 Vol.-%
Geometrische Festbetonrohdichte	2,16 g/cm³
Druckfestigkeit	86 MPa
3-Punkt-Biegezugfestigkeit	11,8 MPa
Dynamischer E-Modul	41 GPa
Abwitterung nach 28 Zyklen (CDF Test): m_{28} $R_{u,28}$	528 g/m² 96 %

Mit dem Luftgehaltsprüfer wurden im Frischbeton ein Luftgehalt von 4,5 Vol.-% und eine geometrische Rohdichte von 2,16 g/cm³ bestimmt. Die Druckfestigkeit und 3-Punkt-Biegezugfestigkeit wurden mit 86 MPa bzw. 11,8 MPa ermittelt. Die entwickelte Feinbetonrezeptur weist eine hohe Dauerhaftigkeit auf, was anhand des CDF-Tests mit einer mittleren Abwitterung von 528 g/m² bzw. einem dynamischen E-Modul von 96 % nach 28 Frost-Tausalz-Wechseln validiert worden ist. Somit konnte der Feinbeton die Anforderungen an die Frost-Tausalz-Beständigkeit (XF4) vollständig erfüllen.

3.2. Mechanische Eigenschaften des textilbewehrten Betons

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Verbundfestigkeit zwischen Feinbeton und integriertem Textil mit und ohne zusätzlicher Beschichtung sind in Abb. 4 dargestellt.

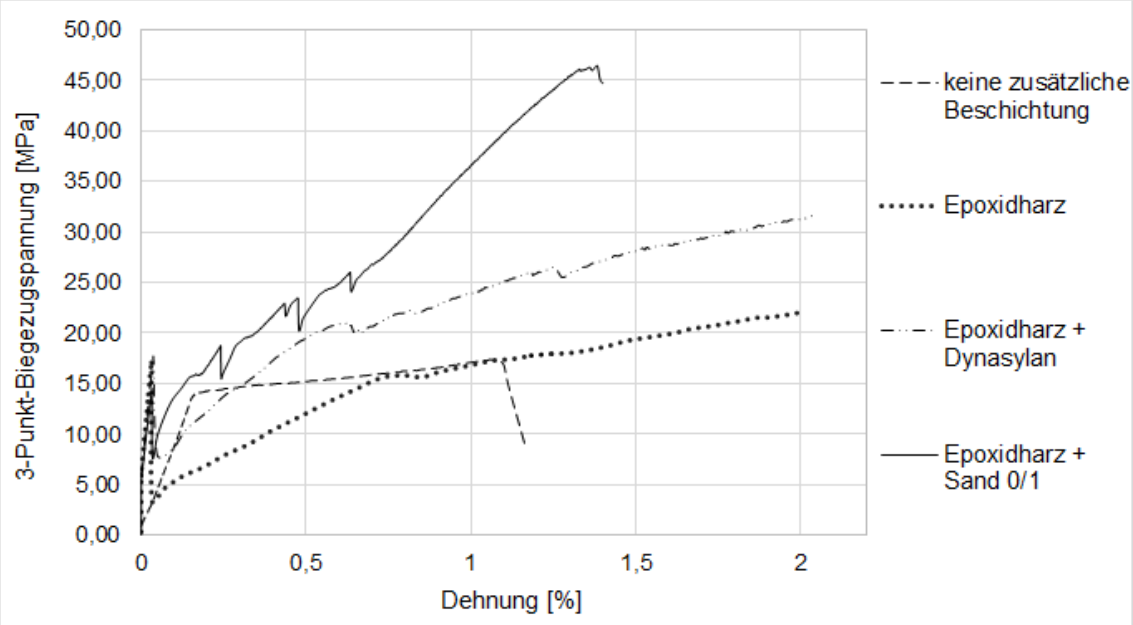


Abb. 4: 3-Punkt-Biegezugfestigkeit von Textilbeton mit zusätzlicher Beschichtung der Textilien

Im Ergebnis zeigt sich eine signifikante Steigerung der 3-Punkt-Biegezugfestigkeit der Textilbetonproben durch die zusätzliche Beschichtung des Carbontextils, insbesondere mittels Epoxidharz und Quarzsand 0/1. Dabei wird durch die mechanische Verankerung der Sandpartikel im Feinbeton eine erhöhte Verbundwirkung zwischen Carbon und Feinbeton erzielt, wodurch folglich das Ausziehen des Verstärkungstextils deutlich reduziert werden kann. Bereits der Einsatz von Haftvermittler auf dem Carbontextil führt zu einer signifikanten Steigerung der Verbundfestigkeit und ferner der 3-Punkt-Biegezugfestigkeit. Zudem liegt die ermittelte Druckfestigkeit bei 131 MPa.
Die somit hergestellten dünnwandigen Textilbetonschalen zeichnen sich demnach durch eine hohe Dauerhaftigkeit, Oberflächenqualität sowie hohe Druck- und Biegezugfestigkeiten bei einer Materialdicke von 10 mm aus.

3.3. Referenzobjekt

Zur Überführung der Entwicklung in die Praxis wurden auf dem Campus-Gelände der TU Chemnitz zwei Forschungspavillons aus textilverstärkten Betonschalen mit den Abmessungen 4 x 4 x 3 m³ (l x b x h) errichtet (siehe Abb. 5 – links). Die bionische Form des Pavillons wird aus vier miteinander verbundenen textilbewehrten Leichtbauschalen umgesetzt. Der Verbund der vier Textilbetonschalen erfolgte über ein Nut-Feder-System mit nachträglicher mineralischer Verklebung. Weiterhin bilden die Sticksensoren mit einem speziellen LED-Beleuchtungskonzept mittels homogener Lichtverteilung eine energieeffiziente und integrative Möglichkeit der Funktionsintegration für Belichtungssysteme (vgl. Abb. 5 – rechts).

Abb. 5: „Forschungspavillon-TexLes“ aus textilbewehrten Leichtbauschalen

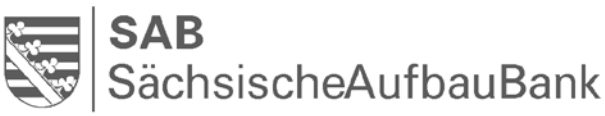
Im Zuge der Verwendung von Leichtbaustoffen in Kombination mit belastungsgerecht integrierten textilen Verstärkungsstrukturen sowie der leichtbaugerechten Optimierung der Tragkonstruktion resultiert somit eine Schalenbauweise, die durch Einsparung von Ressourcen und Reduktion des Eigengewichtes in Struktur und Krafteinleitung ein hohes Leichtbaupotential begründet.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Anhand einer speziell entwickelten Feinbetonmischung mit integriertem zusätzlich beschichtetem 2D-Carbontextil konnten filigrane, frei geformte Textilbetonschalen technologisch im Spachtelverfahren umgesetzt werden. Außerdem erfolgte durch die Entwicklung von kunststoffbasierten Positionierhilfen sowie der Realisierung einer polymeren Preform des Carbontextils eine definierte Positionierung der textilen Verstärkung in der Betonmatrix und demzufolge eine reproduzierbare Herstellung der Textilbetonelemente. Zusammenfassend zeichnen sich die neuen dünnwandigen Textilbetonschalen durch eine hohe Dauerhaftigkeit und Oberflächenqualität sowie hohe Druck- und Biegezugfestigkeiten aus. Durch die freie Formbarkeit ist diese Bauweise im besonderen Maße für filigrane Leichtbauschalen geeignet.
Zur Überführung der wissenschaftlichen Untersuchungen in die Praxis wurde an der TU Chemnitz auf dem Campus-Gelände ein Forschungspavillon aus textilverstärkten Leichtbauschalen errichtet. Zur aktiven Beleuchtung wurden speziell entwickelte Sticksensoren in die Textilbetonschalen integriert.

Danksagung

Die durchgeführten Forschungsarbeiten wurden von dem Europäischen Sozialfond, der Sächsischen Aufbaubank sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir bedanken uns außerdem bei den projektunterstützenden Unternehmen Hentschke Bau, Fiber-Tech, Müller & Pfeiffer und V. Fraas.



References

[1] Scheerer, S.: *Was ist Textilbeton?*, Beton- und Stahlbetonbau Spezial. 110, 1 (2015) 4–7. doi: 10.1002/best.201400104.

[2] Funke, H.; Gelbrich, S.; Ehrlich, A.; Kroll, L.: *A Fiber-Reinforced Architectural Concrete for the Newly Designed Façade of the Poseidon Building in Frankfurt am Main*, Journal of Materials Science Research. 3, 3 (2014) 33-39, doi:10.5539/jmsr.v3n3p33, ISSN 1927-0585.

[3] Gelbrich, S.: *Textilbewehrte Leichtbauschalen*, Ergebnisbroschüre zum Chemnitzer LeichtBAU-Forum Chemnitz. (2014).

[4] Ehrlich, A.; Gelbrich, S.; Rudolph, E.; Röhrkohl, M.; Kroll, L.: *Interaktive Wabenbrücke an der Haase-Fabrik Chemnitz*, Zeitschrift BRÜCKENBAU. 6 (2014) (accepted).

[5] Heinrich, M.; Kroll, L.: *Lightweight structures with material integrated textile sensors*, 1st Innovative International Composites Summit (I.I.C.S.), Singapore (2010).

[6] Elsner, H.; Heinrich, M.; Gelbrich, S.; Kroll, L.: *Anwendung neuartiger Textilsensorensysteme zur Online-Überwachung von Tragstrukturen im Anlagenbau und im Bauwesen*, in: P. Meynerts (Eds.), 12. Chemnitzer Textiltechnik-Tagung, Chemnitz, TU Chemnitz, 2009, pp. 302 - 307.

[7] Kroll, L.; Elsner, H.; Heinrich, M.: *Sticktechnologische Herstellung von Sensorstrukturen in textilen Trägermaterialien*, melliand Textilberichte European Textile Journal. 1-2 (2008) 26-27.

[8] DE102012112640A1: *Funktionsstruktur sowie Verfahren und Vorrichtungen zum Herstellen einer Funktionsstruktur*, Kompetenzzentrum Strukturleichtbau e.V., Jan Leibelt, Marco Schlimper.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Carolin Petzoldt carolin.petzoldt@mn.tu-chemnitz.de

Dr.-Ing. Sandra Gelbrich sandra.gelbrich@mb.tu-chemnitz.de
Technische Universität Chemnitz
Reichenhainer Straße 31/33

09126 Chemnitz

Song, F., Breitenbücher, R.

Untersuchungen zum Trag- und Bruchverhalten von Stahlfaserbeton speziell für Tübbinge unter Teilflächenbelastung

1. Einleitung

Im maschinellen Tunnelbau sind Tübbinge zwangsläufig hohen Teilflächenbelastungen vor allem infolge der Vortriebspressenkräfte oder der Kantenpressungen ausgesetzt. An Stellen solch extremer konzentrierter Lasteinleitung entstehen nicht nur sehr hohe, lokale Druckspannungen, sondern auch durch die Ausbreitung der Druckspannung quer zur Last gerichtete Zugspannungen [1, 2]. Überschreiten diese Querzugspannungen die Betonzugfestigkeit, kommt es zu Schädigungen im Beton, wie z. B. zu Rissen, Abplatzungen sowie ggf. zum Aufspalten des Betonbauteils. Bei höherfestem Beton (wie z. B. Tübbingbeton) aufgrund der erhöhten Sprödigkeit des Materials ist dieses Phänomen besonders deutlich ausgeprägt.

Um die Querzugspannungen aufnehmen zu können, wird in der Praxis eine Spaltzugbewehrung eingelegt. Als Alternative kommen heutzutage immer häufiger Stahlfasern zum Einsatz. Aufgrund der rissüberbrückenden Wirkung verleihen Stahlfasern dem Beton ein duktiles Nachrissverhalten sowie – bei entsprechend hohem Fasergehalt – auch eine gute Rissverteilung. Im Bereich der Betonüberdeckung, insbesondere in den Eck- und Kantenbereichen der Tübbinge eignen sich Stahlfasern durch ihre kleinen Abmessungen und eine gleichmäßige Verteilung in der Betonmatrix besser als Stahlbewehrung.

Im vorliegenden Beitrag wird über einschlägige Laborversuche zum Trag- und Bruchverhalten von Stahlfaserbeton mit besonderem Augenmerk auf den Einsatz in Tübbingen unter Teilflächenbelastung im Vergleich zu unbewehrtem Beton berichtet. Dabei wurden die relevanten Parameter, wie z. B. Flächenverhältnis, Faserorientierung und Lastexzentrizität sowie Schichtdicke der Stahlfaserverstärkung variiert und deren Auswirkungen auf die Tragfähigkeit, das Spannungs-Verformungs-Verhalten und die Versagensart sowie die Risscharakteristika erfasst.

2. Experimente

2.1 Verwendete Materialien

Zur Herstellung des Stahlfaserbetons (SFB) und des hybriden Stahlfaserbetons (HSFB) kam ein höherfester Nullbeton (NB) zum Einsatz, dessen Zusammensetzung einem typischen Tübbingbeton entspricht (Tabelle 1). Bei allen SFB betrug der Fasergehalt stets 60 kg/m³ von Drahtfasern (RC-80/60-BN) und bei HSFB dann 120 kg/m³, jeweils 60 kg/m³ von Drahtfasern (RC-80/60-BN) und Mikrofasern (FM 13/0,19). Die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Stahlfasern sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Herstellung, Lagerung und Prüfung von NB, SFB und HSFB erfolgte nach der jeweilig entsprechenden Norm. Die ermittelten Eigenschaften von frischem und erhärtetem NB, SFB und HSFB sind in Tabelle 3 gegenübergestellt. Für die Teilflächenbelastung wurden Prismen mit den Abmessungen 150 mm x 150 mm x 300 mm hergestellt, nach DIN EN 12390-2 gelagert und im Alter von 28 Tagen geprüft. Jede Prüfserie besteht aus 3 Probekörpern.

Tab. 1:
Zusammensetzung des Nullbetons [kg/m³]

Zement (CEM I 52,5 R)	Flugasche	Gesteinskörnungen (Sand & Kies, Sieblinie A/B 16)	Fließmittel	Wasser	w/z-Wert
330	90	1849	1,3	148,5	0,45

Tab. 2:
Eigenschaften der verwendeten Stahlfaser

Bezeichnung	Form	Länge [mm]	Durchmesser [mm]	Zugfestigkeit [N/mm²]
RC-80/60-BN	endverhakt	60	0,75	1250
FM 13/0.19	gerade	13	0,19	2000

Tab. 3:
Eigenschaften des frischen und erhärteten Null- und Stahlfaserbetons

Betoneigenschaften	NB	SFB	HSFB
Ausbreitmaß [cm] (DIN EN 12350-5)	42	43	37
Luftporengehalt [%] (DIN EN 12350-7)	3,0	1,9	1,3
Rohdichte [kg/m³] (DIN EN 12350-6)	2356	2437	2468
Würfeldruckfestigkeit [N/mm²] (DIN EN 12390-3)	84,5	87,4	94,4
Spaltzugfestigkeit [N/mm²] (DIN EN 12390-6)	4,0	6,7	7,5
Elastizitätsmodul [kN/mm²] (DIN 1048-5)	36	37	-

2.2 Versuchsprogramme

Im Rahmen der durchgeführten Versuche wurden folgende relevante Parameter gezielt variiert: Flächenverhältnis, Lastexzentrizität, Betonierrichtung (damit einhergehend die Faserorientierung), sowie Schichtdicke der Faserverstärkung aus SFB oder HSFB.

Die Versuchsprogramme für die zentrischen und exzentrischen Fälle sind in Tabelle 4 und 5 aufgelistet. Zum Vergleich wurden Prüfkörper aus NB sowohl zentrisch als auch exzentrisch unter sonst gleichen Bedingungen teilflächig beansprucht. Vier Flächenverhältnisse wurden verwendet: 16, 9, 4 und 2,25. Das Flächenverhältnis ist definiert als das Verhältnis der Gesamtquerschnittsfläche (A_{c1}) zur Belastungsfläche (A_{c0}).

Zur Untersuchung der Auswirkung von Faserausrichtung wurden zusätzlich SFB-Prismen liegend betoniert und zentrisch belastet (bezeichnet als: SFB_l). Die Orientierung der Stahlfasern in der SFB-Probe wurde über elektromagnetische Induktion [3] bestimmt. Bei der Herstellung der hybriden Prismen wurde unmittelbar nach dem Einbau des NB in stehender Schalung SFB oder HSFB als Faserverstärkung in verschiedenen Schichtdicken von 50 mm, 100 mm und 150 mm eingefüllt (bezeichnet als: SFB_50/100/150 oder HSFB_50/100/150).

Tab. 4:
Versuchsprogramm für zentrische Teilflächenbelastung

Bezeichnung	Flächenverhältnis [A_{c1}/A_{c0}]			
	16	9	4	2,25
NB	+	+	+	+
SFB	+	+	+	+
SFB_I		+	+	
SFB_50/100/150		+		
HSFB_50/100/150		+		

Tab. 5:
Versuchsprogramm für exzentrische Teilflächenbelastung

Bezeichnung	Flächenverhältnis [A_{c1}/A_{c0}]	Lastexzentrizität			
		e = 15 mm	e = 30 mm	Rand	Ecke
NB	9	+	+	+	+
	4	+		+	
SFB	9	+	+	+	+
	4	+		+	

2.3 Messtechnik

Die Versuche zur Teilflächenbeanspruchung wurden an einer servo-hydraulischen 5MN-Prüfmaschine durchgeführt. Die Belastung auf die Prüffläche des Probekörpers erfolgte weggeregelt mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min über einen quadratischen Stahlstempel. Beendet wurde die Prüfung unmittelbar beim Erreichen der Maximallast ein Kraftabfall bis auf 60% der Maximallast eingetreten war. Wie in Abb. 1 (links) dargestellt kamen zur Erfassung der Verformungen des Versuchskörpers induktive Wegaufnehmer (HBM 1-WA/20MM-T) zum Einsatz. Bei exzentrischer Lasteinleitung wurde der Probekörper je nach vorgesehener Exzentrizität entsprechend ausmittig auf der Prüfplatte angeordnet (Abb. 1, rechts).

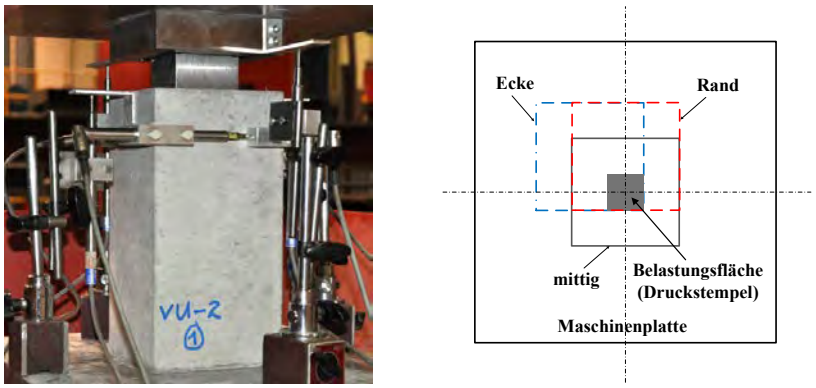


Abb. 1: Versuchsaufbau (links); Anordnung des Prüfkörpers bei ausmittiger Belastung (rechts)

3. Ergebnisse
3.1 Faserzugabe und Flächenverhältnis

Wie die Spannungs-Längsverformungskurven in Abb. 2 (links) zeigt, führte die Zugabe von Stahlfasern zu einer starken Erhöhung der Grenztragfähigkeit des Betons (um 39,3% bis zu 47,1%) unter zentrischer Teilflächenbelastung sowie zu einem wesentlich duktileren Bruchverhalten. Mit steigendem Flächenverhältnis nahm die aufnehmbare Teilflächenspannung sowohl bei NB als auch bei SFB aufgrund der zunehmenden Umschnürungswirkung des umgebenden unbelasteten Betons deutlich zu. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von anderen Autoren in [4, 5, 6] berichtet. Anhand der in Abb. 2 (rechts) gegenübergestellten Spannungsverhältnisse σ_{max}/ f_c von NB und SFB (σ_{max}: maximale Teilflächenspannung; f_c: Würfeldruckfestigkeit), ist ersichtlich, dass die Differenz von σ_{max}/ f_c zwischen RB und SFB bei höherem Flächenverhältnis stärker ausgeprägt ist als bei niedrigerem Flächenverhältnis. Es liegt nahe, dass bei hohem Flächenverhältnis die Stahlfasern mehr Einfluss auf die Tragfähigkeit des Betons haben.

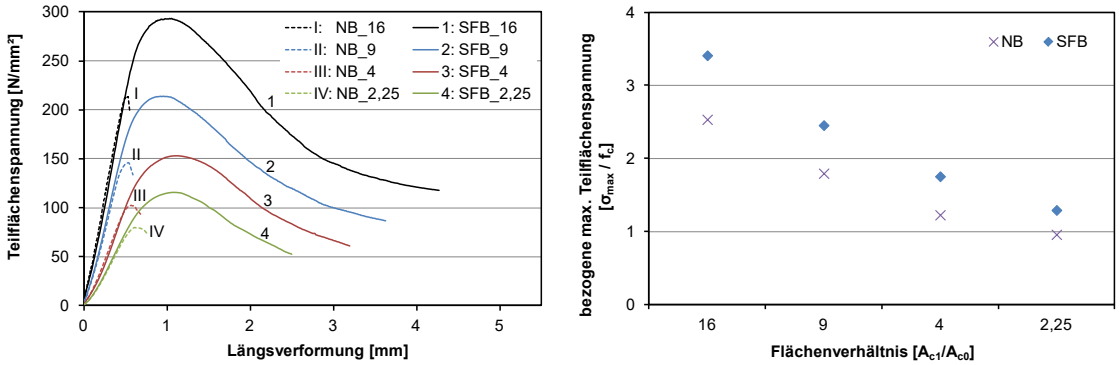


Abb. 2: Tragverhalten von RB und SFB unter zentrischer Teilflächenbelastung in Abhängigkeit vom Flächenverhältnis: links, Spannungs-Längsverformungsverhalten; rechts, bezogene maximale Teilflächenspannungen

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, versagten beim RB bei kleinerer Belastungsfläche die meisten Betonprismen nicht unmittelbar durch Spalten in einzelne Teile (Abb. 3, a). Hingegen wurden bei größerer Stempelgröße fast alle unbewehrten Probekörper unmittelbar durch Aufspalten in einzelne Bruchstücke zerlegt (Abb. 3, b). Bei SFB spaltete sich nach der Prüfung keine Probe auf. Mit steigender Stempelgröße pflanzten sich die Risse und Betonabplatzungen tendenziell verstärkt von oberer Hälfte nach unterer Hälfte der Probekörper (Abb. 3, c-d) fort.

a) RB_9 b) RB_2,25 c) SFB_9 d) SFB_2,25

Abb. 3: Versagensbilder von RB und SFB bei verschiedenem Flächenverhältnis

3.2 Betonierrichtung bzw. Faserorientierung

Es ist bekannt, dass das Nachbruchverhalten von Stahlfaserbeton auch maßgebend von Orientierung der Stahlfasern abhängig ist, da Stahlfasern, die sich in Zugspannungsrichtung ausrichten, die optimale rissüberbrückende Wirkung aufweisen. Wie der prozentuale Anteil der Stahlfasern in der jeweiligen Raumrichtung in Abb. 4 (links) verdeutlicht, orientierten sich die Fasern in liegend hergestellten Prismen bevorzugt parallel zur Belastungsrichtung (ca. 46 % in y-Richtung). Dementsprechend sind wenige Fasern in der Zugspannungsrichtung (quer zur Lastrichtung) ausgerichtet.

Aufgrund der bevorzugten Faserorientierung zur Lasteinleitungsrichtung, zeigte sich bei den liegend hergestellten Probekörpern sowohl bei kleiner als auch bei großer Belastungsfläche deutlich niedrigere Grenztragfähigkeit (eine Abnahme um rd. 23 %) im Vergleich zu den stehend hergestellten Proben (Abb. 4, rechts). Ebenso wiesen diese Proben vergleichsweise niedrigere Duktilität auf.

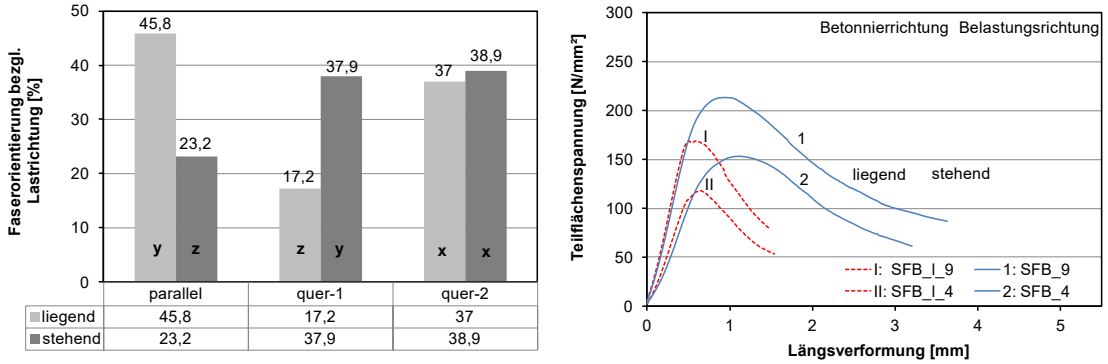


Abb. 4: Einfluss von Betonierrichtung auf die Orientierung der Stahlfasern (links) sowie auf das Spannungs-Verformungsverhalten des Stahlfaserbetons (rechts)

Die Bruchfigur der liegend hergestellten Proben ist durch 2 auf der Mantelfläche mehr oder weniger durchlaufende Hauptrisse gekennzeichnet (Abb. 5). Hingegen entstanden bei den stehend betonierten Proben mehrere Hauptrisse, die eher zufällig auf der Prüffläche verteilt waren und über die Probenhöhe auch nur bis etwa zur Hälfte verliefen (Abb.3-c).

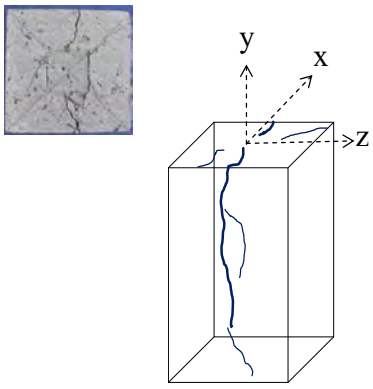


Abb. 5: Risscharakteristika der liegend hergestellten Stahlfaserprobe unter Teilflächenpressung

3.3 Lastexzentrizität

Unter praktischen Gesichtspunkten kommt die ein- bzw. zweiaxiale exzentrische teilflächige Lasteinleitung eher häufiger vor. Beim Tübbingeinbau treten solche exzentrischen Teilflächenpressungen vor allem durch eine ausmittige Positionierung der Pressenschuhen des TBMs oder durch punktuelle oder linienförmige Kantenkontakten in den Fugenbereichen wie. z. B. bei Kurvenfahrten auf. Untersuchungen zur ausmittigen Teilflächenpressungen haben gezeigt, dass die Zugabe von Stahlfasern ebenfalls zu einer wesentlich höheren Tragfähigkeit des Betons (um 36,3 % bis 46 %) und zu einer deutlich verbesserten Duktilität führte. Mit zunehmender Exzentrizität nahm jedoch die Tragfähigkeit von RB und SFB stetig ab, wie auch in [4, 5] berichtet.

Wie Abb. 6 (links) zu entnehmen ist, wurde im Vergleich mit zentrischer Belastung generell bei kleiner Ausmitte nur ein leichter Abfall der Spannung verzeichnet (z. B. bei e=15 mm, Spannungsabfall lediglich um 3,8 bis 5,3 % für A_{c1}/A_{c0}= 9). Unter extremer Exzentrizität (wie z. B. Rand und Ecke) zeigten sowohl die NB als auch die SFB eine beträchtliche Abnahme der Höchstspannung (z. B. bei der Belastung in der Ecke: Spannungsabfall um ca. 45 % für A_{c1}/A_{c0}= 9). Dabei wiesen die SFB-Proben im Anfangsstadium deutlich höhere Steifigkeiten auf als die RB-Proben (Abb. 6, rechts).

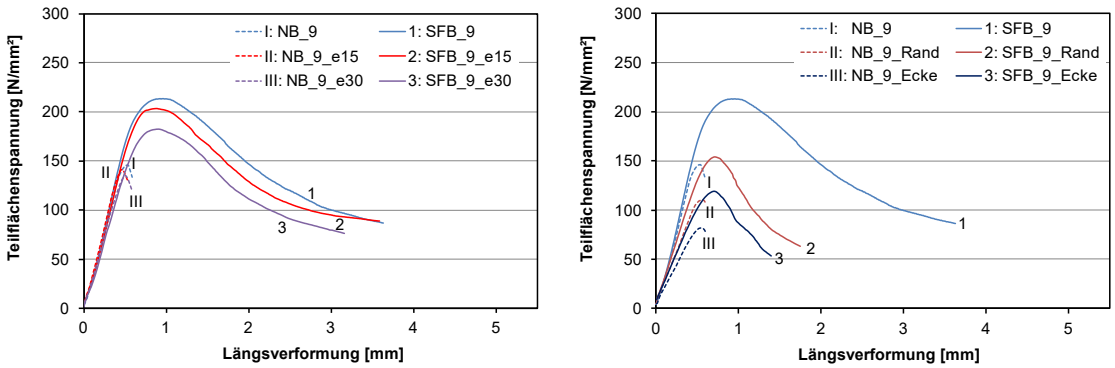
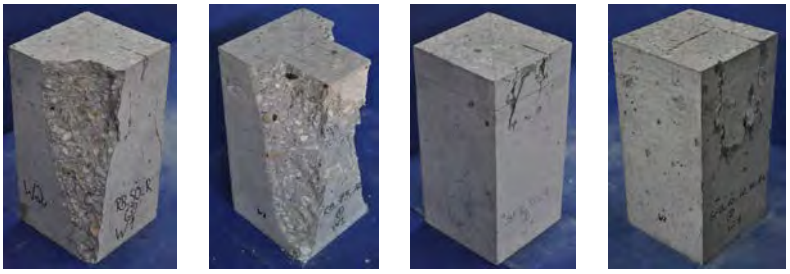


Abb. 6: Tragverhalten von NB und SFB unter exzentrischer Teilflächenbelastung bei A_{c1}/A_{c0}= 9

Das Bruchverhalten der RB-Proben wurde durch Lastexzentrizität stärker beeinflusst als das der SFB-Proben. Bei RB-Proben traten schon bei sehr kleiner Ausmitte beträchtliche Schädigungen meistens in Form von Betonabplatzungen oder Abspalten von Betonschollen auf. Diese Effekte vergrößerten sich mit zunehmender Exzentrizität und/ oder Stempelgröße deutlich (Abb. 7, a-b). Im Vergleich dazu ergaben sich beim SFB nur vergleichsweise begrenzte Rissbildungen und Abplatzungen (Abb. 7, c-d).



a) RB_9 b) RB_4 c) SFB_9 d) SFB_4

Abb. 7: Typische Versagensbilder von RB und SFB bei exzentrischer Lasteinleitung (am Rand)

3.4 Hybrides System

In Abb. 8 ist der Einfluss der Faserverstärkung aus SFB und HSFB in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf das Tragverhalten der hybriden Prüfkörper unter zentrischer Teilflächenpressung gegenüber NB- und SFB-Proben dargestellt. Es ist dabei deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Schichtdicke der Faserverstärkung die hybriden Probekörper sowohl eine erheblich starke Erhöhung der Grenztragfähigkeit als auch ein wesentlich verbessertes Nachbruchverhalten im Vergleich zu den NB-Proben aufwiesen. Dies ist insbesondere ausgeprägt bei einer Faserverstärkung aus HSFB (eine Zunahme der Grenztragfähigkeit schon um 30,1% bei 50 mm Dicke HSFB).

Bei einer Faserverstärkung aus SFB mit einer Dicke von 150 mm zeigten die hybriden Proben (SFB_9_150 in Abb. 8, links) eine fast identische Grenztragfähigkeit sowie ein ähnliches Nachbruchverhalten wie die SFB-Proben (SFB_9). Dies bedeutet, dass sich überwiegend die Stahlfasern in der Oberhälfte des Probekörper bzw. im sogenannten St. Venant´schen Störungsbereich als wirksam erwiesen. Die ausgezeichneten Verbesserungswirkungen der Faserverstärkung aus HSFB (Abb. 8, rechts) auf die Tragfähigkeit und das Nachbruchverhalten ist einerseits auf den erhöhten Fasergehalt und anderseits auf den Synergieeffekt der Fasercocktails zurückzuführen.

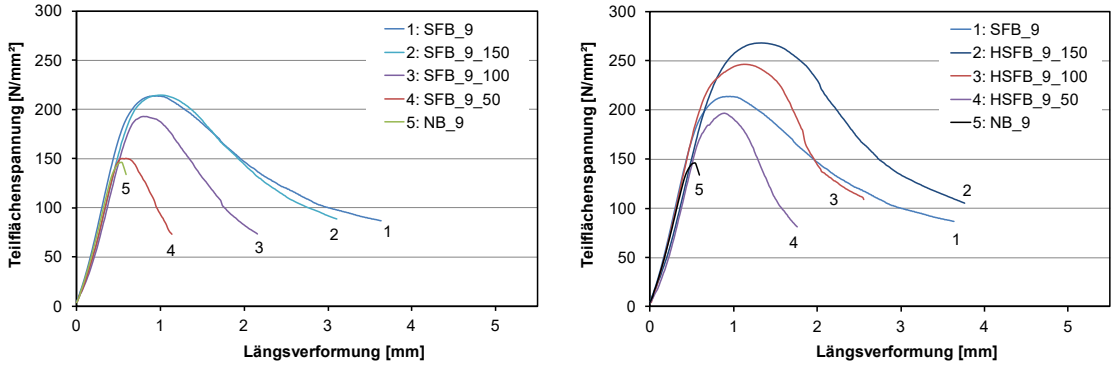
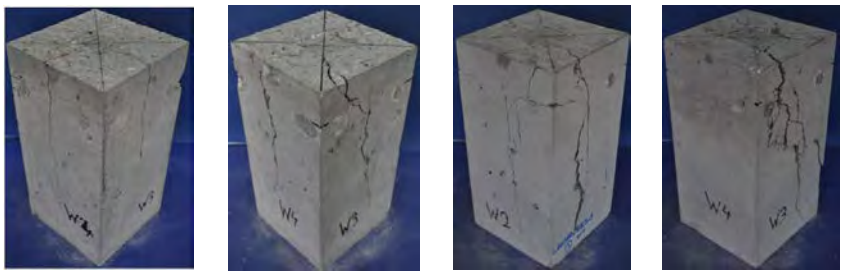


Abb. 8: Tragverhalten der hybriden Probekörper mit verschiedener Dicke von Faserverstärkung bei A_{c1}/A_{c0}= 9: links, Faserverstärkung aus SFB; rechts, Faserverstärkung aus HSFB

Die Versagensbilder der hybriden Proben unterschieden sich nicht stark von denen der SFB-Proben (Abb. 7, c und Abb. 9, a-d). Jedoch verliefen die Risse auf den Mantelflächen teilweise bis zur Unterkante der hybriden Proben. Diese typische Rissbildung ist von der Schichtdicke bzw. der Sorte der Faserverstärkung unabhängig. Bei Faserverstärkung aus HSFB entstanden Querrisse auf den Mantelflächen in etwa der gleichen Tiefe der Grenzlinie von NB und HSFB (Abb. 9, c-d).



a) SFB_9_50 b) SFB_9_150 c) HSFB_9_50 d) HSFB_9_150

Abb. 9: Typische Versagensbilder von hybriden Prüfkörper bei mittiger Belastung für A_{c1}/A_{c0}= 9

4. Zusammenfassung

Aufgrund einschlägiger Laboruntersuchungen zum Trag- und Bruchverhalten von höherfesten Stahlfaserbetonen speziell für Tübbinge unter Teilflächenbelastung lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Die Tragfähigkeit des Betons wurde durch Zugabe von Stahlfasern sowohl bei zentrischer als auch bei exzentrischer Teilflächenpressung erheblich erhöht. Des Weiteren wurde dem Beton durch Stahlfasern ein duktileres Nachbruchverhalten verliehen. Außerdem konnte ein signifikanter Einfluss der Faserausrichtung im Beton auf das Trag- und Bruchverhalten des Stahlfaserbetons nachgewiesen werden. Mit zunehmender Belastungsfläche oder Lastexzentrizität nahm die Tragfähigkeit sowohl beim Nullbeton also auch beim Stahlfaserbeton deutlich ab. Das Bruchverhalten des Stahlfaserbetons wurde dabei von der Belastungsfläche oder Lastexzentrizität weniger stark beeinflusst. Durch Einbau einer dünnen Faserverstärkung wurden sowohl die Tragfähigkeit als auch das Nachbruchverhalten des Betons deutlich verbessert, insbesondere beim Einsatz vom hybriden (Hochleistungs)Stahlfaserbeton.

Die oben gewonnenen Erkenntnisse dienen als Grundlage für die Entwicklung eines optimierten Tübbingdesigns, in dem hybrider Hochleistungsstahlfaserbeton in Kombination mit normalem Stahlfaserbeton im Kernbereich der Tübbinge oder einer (reduzierten) Stahlbewehrung gezielt an den maßgeblich beanspruchten Eck- und Kantenbereichen der Tübbinge eingesetzt werden.

Literatur/ References

[1] Heilmann, H.G.: Versuche zur Teilflächenbelastung von Leichtbeton für tragende Konstruktionen. Beuth-Verlag, Berlin, 1983, DAfStb-Heft 344

[2] Leonhardt, F., Mönning, E.: Vorlesung über Massivbau: Teil 2. Sonderfälle der Bemessung im Stahlbetonbau. Springer-Verlag, Berlin, 1986, 3. Auflage

[3] Breitenbücher, R., Rahm, H.: Zerstörungsfreie Bestimmung des Stahlfasergehalts und der Stahlfaserorientierung im Frisch- und Festbeton: Neues Prüfverfahren - Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit. Beton, Jg. 59, Nr.3 (2009), S. 88-93

[4] Hawkins, N. M.: The bearing strength of concrete loaded through rigid plates. Magazine of Concrete Research, Vol. 20, No.62 (1968), S. 31-40

[5] Niyogi, S. K.: Bearing strength of concrete - geometric variations. Journal of the structural division, Vol. 99, No. 7 (1973), S. 1471-1490

[6] Klotz, S.: Ultrahochfester Beton unter Teilflächenbelastung. Dissertation, mbv-Verlag, Berlin, 2007

Ansprechpartner/ Autors:

M. Sc. Fanbing Song
Fanbing.Song@rub.de
Lehrstuhl für Baustofftechnik
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstr. 150
44801 Bochum

Prof. Rolf Breitenbücher
Rolf.Breitenbuecher@rub.de
Lehrstuhl für Baustofftechnik
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstr. 150
44801 Bochum

Illguth, S.; Lowke, D.; Gehlen, C.

Faserbewehrter Ultrahochfester Beton für filigrane Bauteile

1. Einleitung

Die Herstellung von dünnwandigen Tragstrukturen aus Beton stellt eine Herausforderung dar, insbesondere, wenn die Bauteile ein- oder mehrachsig gekrümmt sind. Die Schwierigkeit der Herstellung begründet sich hauptsächlich in den angestrebten dünnwandigen Querschnitten mit ≤ 50 mm. Damit bei solch geringen Querschnitten alle Lasten abgetragen werden können, sollten sowohl die Zug- als auch die Druckfestigkeit ausreichend hoch sein. Bei Verwendung von Ultrahochfestem Beton (UHFB) liegen die Druckfestigkeiten teilweise weit über 120 MPa und stellen damit i. d. R. keine Grenzen hinsichtlich der Gestaltung und Filigranität des Tragwerks dar. Um ein ausreichendes Maß an Zugfestigkeit sicherzustellen, werden im Gegensatz zur Stabstahlbewehrung bei konventionellem Beton meist Mikrostahlfasern mit Durchmessern ≤ 0,2 mm zugegeben. Die in Stahlfaserbetonen derzeit üblichen Stahlfasergehalte liegen bei etwa 1,0 bis 2,5 Vol.-% [1], [2]. Mit diesen Fasergehalten werden Zugfestigkeiten von etwa 5 MPa erreicht [3]. Damit die Zugfestigkeit nicht die limitierende Größe bleibt und so die gestalterische Freiheit der filigranen Bauteile eingeschränkt wird, ist es notwendig, den Fasergehalt und damit auch die Zugtragfähigkeit zu erhöhen. Solche hohen Fasergehalte beeinflussen jedoch auch die Fließeigenschaften der Betone. Für die Herstellung und insbesondere zur Gewährleistung der kompletten Formfüllung ist die genaue Kenntnis von Fließgrenze und Viskosität solcher hoch faserbewehrten Betone daher von entscheidender Bedeutung. So ist es vorstellbar, dass der Beton eine hohe Fließfähigkeit (ausgedrückt in geringer Fließgrenze und Viskosität) aufweisen soll, um eine Schalung komplett und in angemessener Zeit auszufüllen. Um jedoch eine Sedimentation der Stahlfasern zu verhindern, sollten beide Parameter einen kritischen Wert nicht unterschreiten. Mit der Zugabe von Fasern zum Beton berichten viele Autoren von einer Zunahme von Fließgrenze und Viskosität und damit einer Verschlechterung der Verarbeitbarkeit [4-7]. Dies verstärkt sich umso mehr, je höher der Fasergehalt und das Verhältnis von Länge zu Durchmesser (l_f/d_f) der Faser werden. Ebenso spielen Faktoren wie der w/z-Wert sowie der Gehalt an Gesteinskörnung eine große Rolle [6], [8]. Gerade die Kombination von Gesteinskörnung und Fasern beeinflusst die Packungsdichte der Mischung, die sich wiederum auf die Fließeigenschaften auswirkt [9]. Je nach Zusammensetzung der Betonmatrix gibt es einen kritischen Fasergehalt, ab dem der Beton nicht mehr verarbeitbar ist und es zu Faseransammlungen und Klumpen kommt [1], [9].

Martinie et al. [9] haben den relativen Feststoffanteil *rel* ϕ von Fasern und Sand eingeführt, der sich aus dem Verhältnis der jeweiligen volumetrischen Feststoffgehalte zur maximalen Packungsdichte von Fasern und Sand ergibt, Gleichung (1).

$$rel\,\phi = \frac{\phi_f}{\phi_{fm}} + \frac{\phi_s}{\phi_{sm}} \qquad (1)$$

Darin bedeuten ϕ_f der Fasergehalt [Vol.-%] und ϕ_{fm} die maximale Packungsdichte der Faser. ϕ_s bzw. ϕ_{sm} sind der Feststoffgehalt [Vol.-%] bzw. die maximale Packungsdichte des Sandes. Sie konnten zeigen, dass die relative Fließgrenze (Verhältnis zwischen Fließgrenze der Mörtel mit Fasern und der faserfreien Mörtel) von *rel* ϕ abhängig ist (siehe Abb. 1).

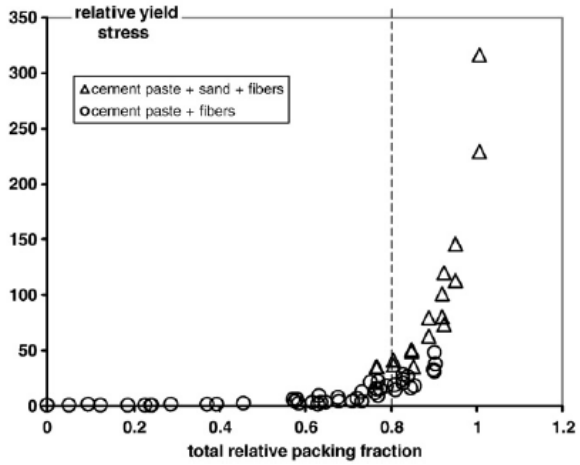


Abb.1: rel. Fließgrenze von faserhaltigen Leimen und Mörteln in Abhängigkeit von *rel* ϕ [9]

Die Fließgrenze bzw. die Verarbeitbarkeit bestimmenden Faktoren sind damit der Fasergehalt ϕ_f, die Fasergeometrie sowie der Feststoffgehalt des Sandes ϕ_s. Damit die Fließgrenze nach Faserzugabe in der Größenordnung des faserfreien Betons liegt, sollte *rel* $\phi \leq 0{,}8$ sein, vgl. Abb. 1. Steigt *rel* ϕ über 0,8, kommt es zu einem überproportionalen Anstieg der Fließgrenze, bei Werten nahe oder größer 1,0 sogar zu Faseransammlungen und Klumpen [9].
Ziel der nachfolgend vorgestellten Untersuchungen war es, den Einfluss des Fasergehaltes und der Fasergeometrie in Kombination mit unterschiedlichen Betonzusammensetzungen auf die rheologischen Parameter Fließgrenze und Viskosität sowie das Formfüllungsvermögen und die Biegezugfestigkeit von faserbewehrten Betonen zu bestimmen. Mithilfe des rel. Feststoffanteils soll die Frage beantwortet werden, ob es einen kritischen Fasergehalt gibt, ab dem es zur Beeinträchtigung des Formfüllungsvermögens kommt. Dadurch wird es möglich, die maximal erreichbaren Biegezugfestigkeiten bei Gewährleistung einer vollständigen Formfüllung zu bestimmen.

2. Experimentelle Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden an zwei ultrahochfesten Betonen durchgeführt, die sich in ihren Zusammensetzungen wesentlich unterscheiden (siehe Tabelle 1).

Tab.1: Zusammensetzung der faserfreien UHFB

Komponenten		UHFB_A	UHFB_B
Zement	kg/m³	220 (42,5 R)	667(42,5 N)
Hüttensandmehl		350	-
Silicastaub		100	135
Kalksteinmehl		485	-
Quarzmehl		-	353
Quarzsand (d_{max}=0,5mm)		936	972
Wasser		177	176
Fließmittel (PCE)		30	21
w/b-Wert	-	0,29	0,24
Druckfestigkeit (50 d)	MPa	130	160

Die Fließfähigkeit der faserfreien Betone wurde durch Zugabe des Fließmittels so eingestellt, dass das mit dem Hägermann-Konus ermittelte Ausbreitfließmaß 270±5 mm betrug. An beiden Rezepturen wurde der Einfluss von Stahlfasern (Faser 1, Tabelle 2)

mit Gehalten von 3 bis 10 Vol.-% untersucht. Durch die Faserzugabe wurden die in Tabelle 1 dargestellten Rezepturen volumetrisch so angepasst, dass die Verhältnisse der mineralischen Ausgangsstoffe und des Wassers incl. Fließmittel zueinander gleich blieben. Mit der Rezeptur UHFB_B wurde zusätzlich der Einfluss des Faserdurchmessers untersucht. In Tabelle 2 sind die Abmessungen und l_f/d_f-Verhältnisse der verwendeten Mikrostahlfasern dargestellt.

Tab.2: Abmessungen der verwendeten Mikrostahlfasern

Faser	Länge [mm]	Durchmesser [mm]	l_f/d_f [-]
1	6	0,19	32
2	6	0,14	43

Zur Ermittlung der maximalen Packungsdichte des Sandes und der Fasern wurden jeweils 5 kg in ein zylindrisches Gefäß nach de Larrard [10] mit den Abmessungen Ø/h = 160/320 mm gegeben. Zunächst wurde das Material lose in den Zylinder eingefüllt. Ein Stempel mit gleichem Durchmesser und einer Höhe von 120 mm diente als Auflast. Anschließend wurde das Gefäß für jeweils 60 s bei einer Frequenz von 60 Hz gerüttelt. Dies geschah solange, bis das Volumen des Materials nicht mehr abnahm und so die größtmögliche Verdichtung erreicht wurde. Die maximale Packungsdichte ergab sich durch das Verhältnis von Masse zum Produkt aus Volumen und Dichte des Materials.
Die Herstellung der Betone erfolgte in einem Intensivmischer, um eine bestmögliche Homogenisierung des Frischbetons zu erreichen. Zunächst wurden die trockenen Ausgangsstoffe zusammen mit den Stahlfasern homogenisiert. Anschließend wurde das Wasser und 40% des Fließmittels bei langsamer Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs zugegeben. Die Dosierung des restlichen Fließmittels erfolgte nach einer Mischzeit von 1,5 Minuten. Die gesamte Mischdauer nach Wasserzugabe betrug 3,5 min. Für die Messung der Fließgrenze und plastischen Viskosität wurde das 4C-Rheometer verwendet [11]. Nach Ende des Mischvorgangs wurde der Beton in einen auf einer sandgestrahlten Glasplatte stehenden Kegelform mit einem Volumen von 5,5 l gefüllt. Direkt nach dem Befüllvorgang (6 min nach Wasserzugabe) wurde die Kegelform mit einer Geschwindigkeit von 0,07 m/s automatisch angehoben. Die zeitliche Entwicklung des Fließmaßes wurde über eine Videokamera aufgezeichnet (siehe Abb. 2).

Abb.2: Rheometer

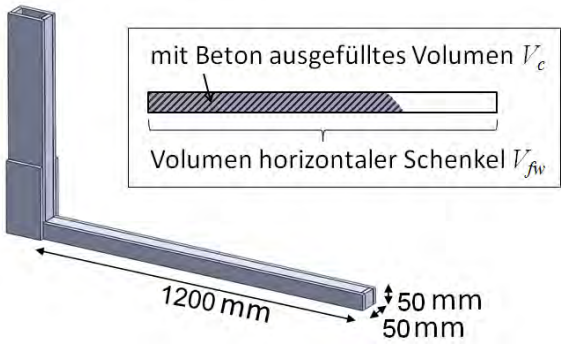


Abb.3: Bestimmung des Formfüllungsvermögens in L-förmiger Modellschalung

Die Fließkurven wurden anschließend mit numerisch simulierten Fließkurven verglichen und daraus die Fließgrenze und die plastische Viskosität ermittelt [11].

Das Formfüllungsvermögen der UHFB wurde in einer L-förmigen Modellschalung untersucht (vgl. Abb. 3), mit deren Querschnittshöhe eine dünnwandige Schalung nachempfunden wurde. Die Querschnittsabmessungen des horizontalen Schenkels betrugen 50 x 50 mm bei einer Länge von 1200 mm. Zur Bestimmung des Formfüllungsvermögens wurden 3,6 l des Betons in den vertikalen Schenkel der Schalung gefüllt. Direkt nach Ende des Befüllvorgangs wurde das Trennblech zum horizontalen Schenkel mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,2 m/s gezogen. Der mit Beton gefüllte horizontale Schenkel wurde nach Beendigung des Fließvorganges fotographisch dokumentiert. Der Grad der Formfüllung im horizontalen Schenkel der Modellschalung wurde über das Verhältnis des tatsächlich ausgefüllten Betonvolumens zum Volumen des kompletten horizontalen Schenkels definiert (vgl. Abb. 3 rechts oben), $D_{FF} = V_c/V_{fw}$.
Für die Untersuchungen zur Biegezugfestigkeit wurden die Betone anschließend in eine stehende Schalung mit den Abmessungen b/h/d = 600/600/50 mm gefüllt. Während des Befüllvorgangs wurde eine leichte externe Verdichtung durchgeführt, um auch hoch faserbewehrte Betone hohlstellenfrei einzubauen. Die hergestellten Platten wurden anschließend mit einem feuchten Jutetuch abgedeckt, nach 24 Stunden ausgeschalt und anschließend bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchte gelagert. Vor der Prüfung der Biegezugfestigkeit im Alter von 50 Tagen wurden aus dem mittleren Bereich jeder Platte jeweils 5 Prismen mit Abmessungen von l/b/h = 350/50/50 mm herausgesägt. Einflüsse aus einer zweidimensionalen Ausrichtung der Stahlfasern an den Schalungswänden wurden damit ausgeschlossen.
Für die Prüfung der Biegezugfestigkeit wurden die Prismen so in die Maschine eingebaut, dass sich die gesägten Seiten jeweils an der Lasteinleitung und am Auflager befanden. Die Prismen wurden im Vierpunkt-Biegezugversuch mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,1 mm/min weggeregelt bis zur Durchbiegung von 3,5 mm belastet.
Die Auswertung der Biegezugfestigkeit erfolgte über $\sigma_t = M/W$ unter Berücksichtigung der maximal aufnehmbaren Last.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ausgangsfließfähigkeit der Betone ohne Fasern wurde auf 270±5 mm mit dem Ausbreitfließversuch im Hägermann-Konus bzw. 800±10 mm mit dem Setzfließversuch (Kegelform 5,5 l) eingestellt. Die mit dem 4C-Rheometer bestimmte Fließgrenze betrug daher bei beiden Betonen 10 Pa. Dagegen unterschied sich die ermittelte Viskosität beider Betone aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen (vgl. Tab. 1) deutlich. Während UHFB_A eine eher geringe Viskosität von 35 Pa·s aufwies, betrug diese bei UHFB_B bereits 122 Pa·s (jeweils faserfrei).
Bis zu einem Fasergehalt von 5 Vol.-% blieben sowohl die Fließgrenze als auch die Viskosität beider Betone mit Faser 1 nahezu konstant. Höhere Fasergehalte führten zu einem Anstieg von Fließgrenze und Viskosität. So stieg die Fließgrenze bis zum maximal untersuchten Fasergehalt von 10 Vol.-% bei UHFB_A von 10 Pa auf 1333 Pa an. Die Viskosität erhöhte sich von 35 Pa·s auf 474 Pa·s. Die bei UHFB_B-1 mit einem Fasergehalt von 10 Vol.-% gemessene Fließgrenze betrug 1216 Pa und stieg damit wie bei UHFB_A-1 auf das über 100-fache im Vergleich zur faserfreien Mischung an. Die Viskosität des mit 10 Vol.-% bewehrten UHFB_B-1 lag bei 4566 Pa·s.
In Abb. 4 und Abb. 5 sind die relativen Fließgrenzen und relativen Viskositäten (Verhältnis zwischen Fließgrenze bzw. Viskosität des Betons mit Fasern und des faserfreien Betons) beider Betone in Kombination mit Faser 1 in Abhängigkeit des nach Gleichung 1 berechneten rel. Feststoffanteils $rel\ \phi$ aufgetragen. Steigende $rel\ \phi$ bedeuten in diesem Zusammenhang entsprechend einen zunehmenden Fasergehalt. Die maximale Packungsdichte des Sandes ϕ_{sm} wurde mit 63,9 % ermittelt. Entsprechend ergab sich für den faserfreien UHFB_A ein $rel\ \phi$ von 0,55 und für den faserfreien

UHFB_B ein *rel ϕ* von 0,57. Die maximale Packungsdichte ϕ_{fm} der Faser 1 betrug 26,9 %. Aus den Abb. 4 und 5 geht hervor, dass sich bis zu einem *rel ϕ* von rd. 0,7 (5 Vol.-%) sowohl die Fließgrenze als auch die Viskosität kaum änderten, bevor beide Kennwerte signifikant anstiegen.

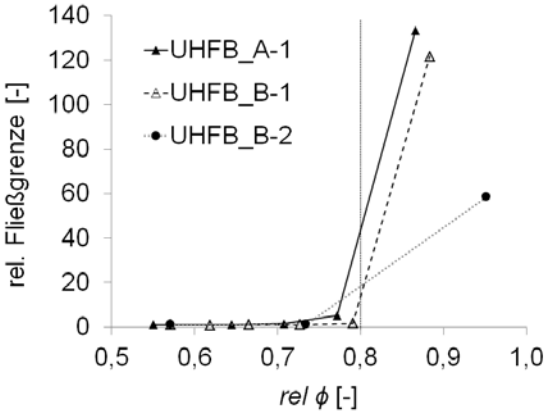


Abb.4: rel. Fließgrenze in Abhängigkeit von *rel ϕ*

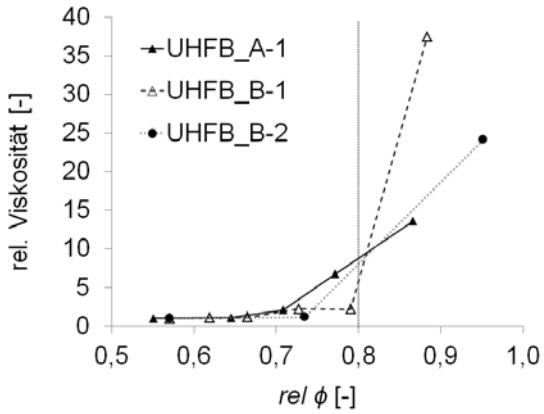


Abb.5: rel. Viskosität in Abhängigkeit von *rel ϕ*

Bei UHFB_A-1 kam es ab *rel ϕ* von 0,77 und bei UHFB_B-1 ab *rel ϕ* von 0,79 zum starken Anstieg der rel. Fließgrenze. Beide *rel ϕ* entsprechen einem Fasergehalt von 7 Vol.-%. Die rel. Viskosität stieg bei UHFB_A-1 ab *rel ϕ* von 0,71 (5 Vol.-%) an. Bei UHFB_B-1 stieg die rel. Viskosität ab *rel ϕ* von 0,79 (7 Vol.-%) stark an.
Die Ergebnisse der Fließgrenze können somit gut durch das Modell des rel. Feststoffanteils von Martinie et al. [9] abgebildet werden, die für ihre untersuchten Betone einen Anstieg der Fließgrenze ab *rel ϕ* von 0,8 beobachteten.
Die Ergebnisse der Viskosität zeigen, dass eine Modifizierung des Modells zur Prognose des Einflusses des rel. Feststoffanteils auf die Viskosität möglich ist. Ab einem *rel ϕ* von 0,8 stiegen die rel. Viskositäten überproportional an, was die Verarbeitbarkeit der Betone enorm verschlechterte.
Zusätzlich sind in Abb. 4 und 5 die rel. Fließgrenzen und rel. Viskositäten von UHFB_B in Kombination mit Faser 2 (vgl. Tab. 2) mit zunehmenden *rel ϕ* dargestellt. Die maximale Packungsdichte ϕ_{fm} der Faser 2 betrug 16,6 %. Die im Vergleich zu Faser 1 deutlich geringere Packungsdichte führte zu einem deutlich schlechteren Fließverhalten. Bereits bei 3 Vol.-% kam es bei der feineren Faser 2 zu einem Anstieg von Fließgrenze und Viskosität. Der mit 7 Vol.-% bewehrte UHFB_B-2 wies eine Fließgrenze von 585 Pa und eine Viskosität von 2939 Pa·s auf. Das Modell des rel. Feststoffanteils kann den negativen Einfluss der Faser 2 auf die rheologischen Kennwerte sehr gut abbilden. Der kritische Fasergehalt lag bei nur 4,2 Vol.-%, der nur etwa der Hälfte des maximal möglichen Fasergehaltes bei Verwendung der Faser 1 entspricht.
Wie zuvor beschrieben, wurde das Formfüllungsvermögen im horizontalen Schenkel der L-förmigen Modellschalung über das Verhältnis des tatsächlich ausgefüllten Betonvolumens zum Volumen des kompletten horizontalen Schenkels definiert, $D_{FF} = V_c/V_{fw}$. Eine vollständige Formfüllung bedeutet, dass der Beton bis zum Ende des horizontalen Schenkels (1200 mm) geflossen ist und sich selbst nivelliert hat. D_{FF} beträgt in diesem Fall 1,0. Sinken die Werte von D_{FF} unter 1,0, so konnte der horizontale Schenkel der Modellschalung durch den Beton nicht komplett gefüllt werden. Abb. 6 zeigt den jeweiligen Grad der Formfüllung D_{FF} für die untersuchten Betone in Abhängigkeit von *rel ϕ*.

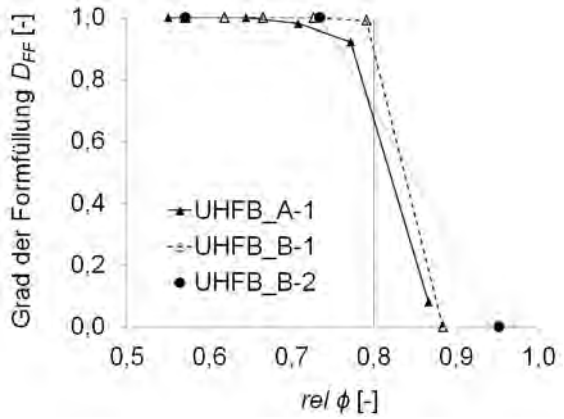


Abb. 6: Grad der Formfüllung in Abhängigkeit von *rel ϕ*

UHFB_A-1 füllte den horizontalen Schenkel bis zu einem Fasergehalt von 3 Vol.-% (*rel ϕ* = 0,65) und UHFB_B-1 bis zu einem Fasergehalt von 5 Vol.-% (*rel ϕ* = 0,73) komplett aus. Der mit Faser 2 hergestellte Beton UHFB_B-2 wies bis zu einem Fasergehalt von 3 Vol.-% (*rel ϕ* = 0,73) ein D_{FF} von 1,0 auf. Im Bereich zwischen *rel ϕ* 0,7 und 0,8 sinkt D_{FF} auf minimal 0,7, was auf eine fehlende Selbstnivellierung bei Erreichen einer Fließstrecke von 1200 mm zurückzuführen ist.
Um die Fließeigenschaften zu verbessern und damit wieder die komplette Form zu füllen, wäre lediglich eine geringfügige Anpassung der Rezepturen (z.B. über Fließmittel) notwendig. Ab *rel ϕ* > 0,8 flossen die Betone nicht mehr bis zum Ende des Schenkels und D_{FF} sank bei den mit Faser 1 hergestellten Betonen auf 0 bei einem Fasergehalt von 10 Vol.-%. Bei UHFB_B-2 blockierte der Beton am Übergang vom vertikalen zum horizontalen Schenkel der Modellschalung hingegen bereits ab einem Fasergehalt von 7 Vol.-%.
Das Modell des rel. Feststoffanteils kann somit zur Prognose des maximalen Fasergehaltes im Hinblick auf das Formfüllungsvermögen angewendet werden. Dabei scheint ebenfalls ein Grenzwert von *rel ϕ* < 0,8 zielführend.
Weiterhin wurden die Biegezugfestigkeiten der Betone mit unterschiedlichen Fasergehalten geprüft. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 in Abhängigkeit der jeweiligen *rel ϕ* dargestellt.
Die Biegezugfestigkeiten der faserfreien Betone UHFB_A und UHFB_B wurden mit 6,4 und 7,7 MPa (entspricht Zugfestigkeiten von 2,1 und 2,6 MPa) ermittelt. Durch Zugabe von 3 Vol.-% der Faser 1 zu UHFB_A-1 (*rel ϕ* = 0,65) erhöhte sich die Biegezugfestigkeit auf 20,7 MPa. Eine weitere Erhöhung des Fasergehaltes bewirkte bei UHFB_A-1 keine weitere Steigerung der Biegezugfestigkeit, bevor es bei einem Fasergehalt von 10 Vol.-% (*rel ϕ* = 0,87) zu einer Verminderung der Biegezugfestigkeit kam, vgl. Abb. 7. Die geringere Biegezugfestigkeit bei einem Fasergehalt von 10 Vol.-% kann auf Faseransammlungen und die damit verbundene schlechte Verarbeitbarkeit zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu stieg die Biegezugfestigkeit der Rezeptur UHFB_B-1 mit zunehmendem Fasergehalt stetig an. Die Biegezugfestigkeit bei einem Fasergehalt von 10 Vol.-% betrug 23,3 MPa. Im Vergleich zu Rezeptur UHFB_A-1 bildeten sich bei diesem hohen Fasergehalt keine Faseransammlungen. Der mit der feineren Faser 2 hergestellte UHFB_B-2 zeigte die höchsten Biegezugfestigkeiten mit 25,4 MPa (entspricht einer Zugfestigkeit von 9,1 MPa) bei einem Fasergehalt von 7 Vol.-% (*rel ϕ* = 0,95).
Um diese hohen Festigkeiten auch im späteren Bauteil zu erreichen, bedarf es jedoch einer vollständigen und hohlstellenfreien Formfüllung. Damit der Formfüllungsgrad D_{FF} nahe 1,0 ist, kann der Fasergehalt nur bis zu einem Grenzwert von max. *rel ϕ* = 0,8

erhöht werden. Die ermittelten Biegezugfestigkeiten oberhalb *rel ϕ* von 0,8 sind daher im Hinblick auf die Formfüllung nicht maßgebend.
Anhand der untersuchten Betone und Fasern kann daher festgestellt werden, dass die alleinige Erhöhung des Fasergehaltes nicht zwangsläufig zu höheren Biegezug- bzw. Zugfestigkeiten führt. So konnte mit dem UHFB_A-1 bereits bei 3 Vol.-% eine Biegezugfestigkeit von 20,7 MPa erreicht werden, die mit dem UHFB_B erst mit einem Fasergehalt von ca. 8,6 Vol.-% erreicht worden wären.
Darüber hinaus sollte der Beton gut verarbeitbar sein und die Schalung innerhalb kurzer Zeit ausfüllen. Um dies zu gewährleisten, sollte die Viskosität einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelte Grenzviskosität belief sich auf rd. 130 Pa·s. Oberhalb dieser Viskosität waren die Betone nur sehr schwer verarbeitbar. In Abb. 8 ist die Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit der Viskosität für die beiden Betone UHFB_A-1 und UHFB_B-1 dargestellt.

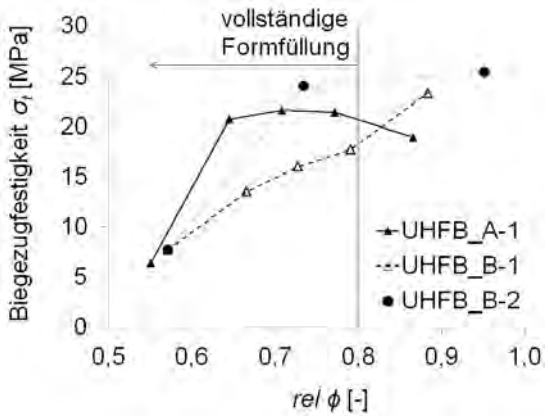


Abb.7: Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit von *rel ϕ*

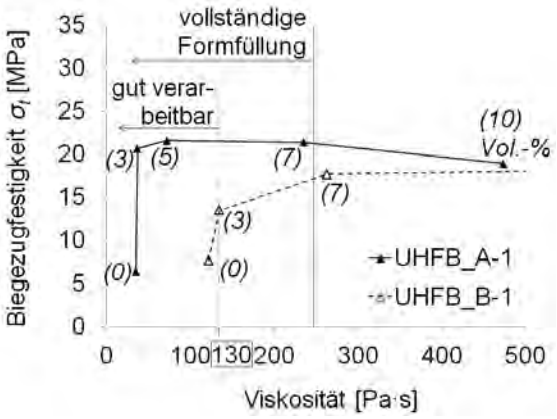


Abb.8: Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit der Viskosität (Zahlen in Klammern entsprechen dem Fasergehalt)

Hier zeigt sich deutlich, dass mit UHFB_A-1 bereits hohe Biegezugfestigkeiten (max. 21,6 MPa) erreicht werden können, bevor die Grenzviskosität erreicht ist und es zum Verlust der Verarbeitbarkeit kommt. Die mit UHFB_B-1 erreichbare Biegezugfestigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit war demgegenüber mit 13,5 MPa deutlich geringer. Neben einer guten Verarbeitbarkeit und einer hohen Biegezugfestigkeit sollten die potentiellen Umweltwirkungen und die monetären Kosten bei der Herstellung von Beton nicht außer Acht gelassen werden. Mikrostahlfasern und Zement tragen maßgeblich zu den ökologischen und ökonomischen Kosten bei der Herstellung von UHFB_B bei [12]. Zur Gewährleistung guter Verarbeitbarkeitseigenschaften bei gleichzeitig hohen Biegezugfestigkeiten ist daher allein UHFB_A-1 aufgrund des deutlich geringeren Zementgehaltes und des enormen Einsparpotentials an Mikrostahlfasern geeignet.
Der geringfügig höheren Festigkeit des UHFB_B-2 (vgl. Abb. 7) stehen indessen höhere Umweltwirkungen, die neben dem deutlich höheren Zementgehalt im Vergleich zu UHFB_A-1 hauptsächlich auf dem Nassziehprozess des Drahtes zur Verringerung des Faserdurchmessers beruhen, und höhere Kosten für die feineren Fasern von ca. 20 % gegenüber.

4. Zusammenfassung

Die vorgestellten Untersuchungen haben den Einfluss des Fasergehaltes und des Faserdurchmessers auf die rheologischen Kenngrößen Fließgrenze und Viskosität sowie das Formfüllungsvermögen von ultrahochfestem Beton (UHFB) gezeigt. Erwartungsgemäß stiegen sowohl die Fließgrenze als auch die Viskosität mit steigendem Fasergehalt sowie feinerem Faserdurchmesser. Gleichzeitig sank der Grad der Formfüllung in einer L-förmigen Modellschalung mit steigendem Fasergehalt sowie feinerem Faserdurchmesser. Ein vorhandenes Modell, das sowohl den Feststoffgehalt und die maximale Packungsdichte der Fasern als auch des Sandes berücksichtigt, konnte modifiziert werden und zur Prognose eines maximalen Fasergehaltes im Hinblick auf die rheologischen Kenngrößen, das Formfüllungsvermögen und die Biegezugfestigkeit übertragen werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, UHFB mit moderaten Gehalten an Zement und Mikrostahlfasern herzustellen, die hohe Biegezugfestigkeiten bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit aufweisen. Diese Betone weisen zusätzlich enorme Vorteile hinsichtlich ihrer ökologischen und ökonomischen Kosten auf.

Die Untersuchungen fanden innerhalb des DFG-Schwerpunktprogrammes 1542 Leicht Bauen mit Beton statt.

Literatur

[1] Grünewald, S., Performance-based design of self-compacting fibre reinforced concrete, PhD-Thesis, TU Delft, 2004.

[2] Altun, F., Haktanir, T., Ari, K., Effects of steel fiber addition on mechanical properties of concrete and RC beams, Cons. Build. Mat., Vol. 21, No. 3, 2007, pp. 654-661.

[3] Kützing, L., Tragfähigkeitsermittlung stahlfaserverstärkter Betone, PhD-Thesis, University of Leipzig, 2000.

[4] Grünewald, S., Walraven, J. C., Rheological Characterisation of the Effect of Steel Fibres in Self-Compacting Concrete, 8th RILEM International Symposium on Fibre Reinforced Concrete, Joaquim Barros et al. eds., Guimarães, Portugal, 2012.

[5] Grünewald, S., Walraven, J. C., Parameter-study on the influence of steel fibers and coarse aggregate content on the fresh properties of self-compacting concrete, Cem. Concr. Res., Vol. 31, No. 12, 2001, pp. 1793-1798.

[6] Swamy, R. N., Mangat, P. S., Influence of fibre-aggregate interaction on some properties of steel fibre reinforced concrete, Mater. Struct., Vol. 7, No. 5, 1974, pp.307-314.

[7] Tattersall G. H., Workability and Quality Control of Concrete, London Spon, 1991.

[8] Kuder, K. G., Ozyurt, N., Mu, E. B., Shah, S. P., Rheology of fiber-reinforced cementitious materials, Cem. Concr. Res., Vol. 37, No. 2, 2007, pp. 191-199.

[9] Martinie, L., Rossi, P., Roussel, N., Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction, Cem. Concr. Res., Vol. 40, No. 2, 2010, pp. 226-234.

[10] de Larrard, F., Concrete Mixture Proportioning, A scientific approach, in: Mindess, S., Bentur, A. eds., Modern Concrete Technology Series, Spon, London, 1999.

[11] Thrane, L. N., Pade, C., Nielsen, C. V., Determination of Rheology of Self-Consolidating Concrete Using the 4C-Rheometer and How to Make Use of the Results, Journal of ASTM International, Vol. 7, No. 1, 2010.

[12] Stengel, T., Schießl, P., Sustainable with UHFB – from Life Cycle Inventory Data Collection to Environmental Impact Assessment, Proceedings 2nd Int. Symposium on UHFB, Kassel, 2008, pp. 461 – 468.

Ansprechpartner:

Sandy Illguth M.Sc. illguth@tum.de
Dr.-Ing. Dirk Lowke
Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen
Technische Universität München
Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Baumbachstraße 7

81245 München

Khozin V.G. Gizdatullin A.R.

Coworking of Fiber–Reinforced Polymer Bars with Cement Concrete

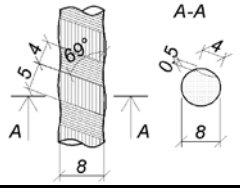
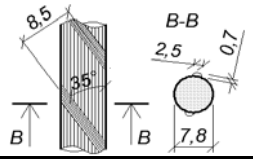
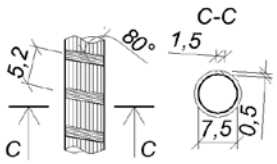
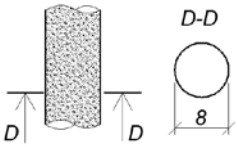
1. Introduction

In recent years, along with conventional steel reinforcement, fiber–reinforced polymer (FRP) is being used more and more widely. This kind of reinforcement is made of basalt, glass or carbon fibers and polymer matrix, made of epoxy and, more rarely, vinyl-ether resins. While the difference in molding technologies is usually reflected in superficial FRP cross-section profile that directly affects its adhesion with concrete.
In the previous publications the FRP and cement concrete coworking features were shown; the anchoring length, the rods diameter and final concrete strength were evaluated. The majority of researches were done on the rods that have "sanded", spirally deformed (depressed) cross-section or ring fluted surfacing. Along with all said above, in Russia, due to ease, the FRP technology; manufactured by needletrusion method with impregnated roving coiling , glued to its surface; that imitates periodic profile of steel reinforcement rod; became more and more popular in demand.
In our report the results, of FRP and cement concrete adhesion evaluation of various cross-section types, got with the method of direct rod extraction under various exploitation factors, are given. The effect of FRP rods diameter on the strength and deformation of stressed beams is also researched.

2. Research Program
2.1. Materials

Four types of FRP with 7,5 - 8 mm diameter of various surface cross-section were used. All samples were made of glass-fibers and epoxy matrix. In order to compare the results, A400-class steel reinforcement rods tests were carried out, along with FRP tests.
Fine-graded concrete with the strength compression of 30 MPa was used for samples. The molding of concrete cylinders (with the diameter of 110 mm and the length of 100 mm) was done in polythene molding shapes with FRP rods installed along the axis. The length of concrete and sample contact was 50 mm, while the rest 50 mm were insulated with polythene foam tubes The hardening went in the normal conditions (20^0C and 100% humidity) within 28 days; and one sample under heat and humidity treatment (HHT) (2+6+2 hours)

Table. 1: FRP sample characteristics

#	Type of fiber and surface relief	d, mm	Rod geometry, sizes (mm)	Sample photos (appearance)
1	Fiber-glass Rod surface, spirally deformed with depressed coiling (roving)	8		
2	Fiber-glass Double thread spiral roving, glued to the rod surface	7,8		
3	Fiber-glass Single thread spiral roving, glued to the rod surface	7,5		
4	Fiber-glass/ Surface, coated with quartz sand	8.0		
5	Steel A 400 class	8.0		

2.2. Test Methods

The method of direct pull out of concrete was applied (Fig. 1) The slippage of reinforcement rod tips in concrete under the load of 200 kg-sec was read with displacement indicator. Loads that caused 0.1, 0.3 mm and maximum displacement of unloaded end were regarded as control ones.

In order to evaluate external technological and exploitation factors, concerned with adhesion, the tests were conducted under the conditions described in Table 2.

The tests were carried out on tensile-testing machine RM-5 with the cross frame speed 50mm/min.

Fig. 1 Schematic Diagram of the Tests

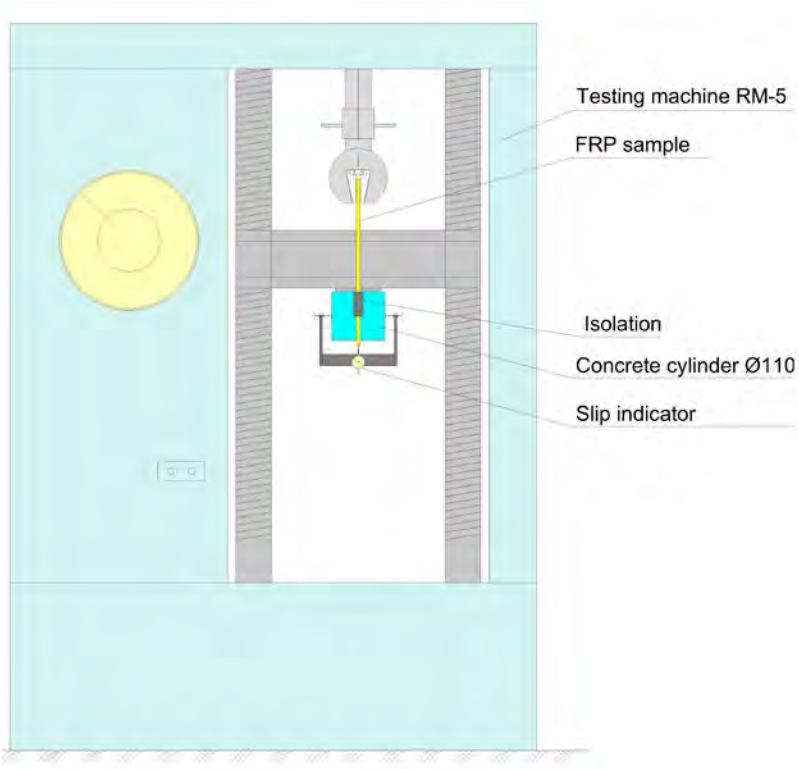


Table 2
Types and conditions of manufacturing and testing of reinforcement and concrete samples

#	Type of testing	Manufacturing conditions testing of samples	Number of samples
1.	Control tests	Room temperature of (+20^{0}C). Hardening conditions - normal (20 ^{0}C, W=100%) – 28 days	6
2.	Evaluation of temperature and humidity treatment of concrete	Room temperature of (+20^{0}C). Samples were tested after gathering of appropriate concrete strength with temperature and humidity treatment applied (2h + 6h + 2h)	6
3.	Evaluation of influence of various temperature	up to + 40^{0}C heating test up to + 80 ^{0}C heating test down to - 40 ^{0}C freezing test	3 3 6
4.	Evaluation of temperature fluctuations	Room temperature of (+20^{0}C). The samples were tested after thermal cycle fluctuations within -40 ^{0}C ~ +40 ^{0}C Number of cycles – 20 Number of cycles – 40	 3 3
5.	Evaluation of prolonged water saturation	Direct pull out of concrete cylinder after water exposure for: - 60 days; - 100 days	 3 3

3. Results

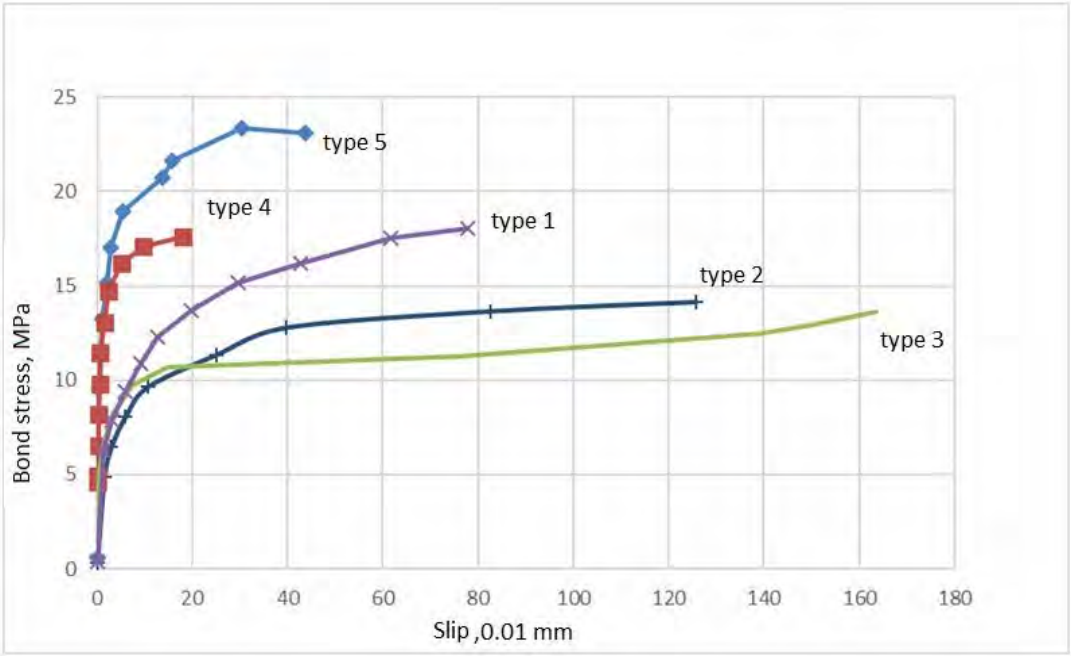
The numerical data of the research work are given in Table. 3 while graphical - in Fig. 2, 4, 5 in the form of "stress-slip" (τ-Δ).

Table. 3. The results of reinforcement rod direct pull out of concrete

# of reinforcement rod type according to Fig.1		Adhesion strength τ (MPa), Under various test conditions (Fig. 2)								
			water exposure 20 ^{0}C			heating/freezing, ^{0}C			thermal cycles	
		Control	60 days	100 days	THT	+40	+80	-40	20 cycles	40 cycles
1	0.1 mm	10.8	13.7	14.4	10.9	10.08	10.2	14.2	13.7	12.2
	0.3 mm	15.1	16.9	17.9	13.8	13.2	11.8	16.6	16	15.2
	max	18.01	21.45	21.8	21.01	18.6	14.56	2.44	20.04	18.5
2	0.1 mm	9.6	10.8	12.8	9.4	10.9	5.9	12.5	9	10.2
	0.3 mm	11.8	11.9	13.7	11.5	12.8	7.2	14.9	11.8	12.6
	max	14.1	14.6	16.08	14.6	14.06	8.1	16.4	14.03	14.4
3	0.1 mm	10.1	11.6	10.8	6.9	10.2	4.8	13.5	10.1	10.7
	0.3 mm	10.9	12.8	11.9	10.4	11.15	5.9	14.9	10.1	11
	max	13.62	17.6	17.7	15.8	12.6	12.76	15.6	15.3	18.4
4	0.1 mm	17.06	19.8	17.3	20.09	21.7	16.6	23	16.2	25.5
	0.3 mm	17.6	21.02	17.9	24.3	23.4	16.8	25.1	16.2	25.5
	max	17.6	21.02	17.9	24.3	23.4	17.4	25.1	16.2	25.5
5	0.1 mm	.19,7	24.2	23.8	-	18.8	15.3	23.7	22.2	20.4
	0.3 mm	23.3	25.8	25.4	-	22.8	19.4	26.9	24.3	22.3
	max	23.3	25.8	25.4	-	22.8	19.4	26.9	24.3	22.8

The first results of the tests indicate that FRP out-of-concrete extraction curve features (curves(τ-Δ)) and maximum achieved adhesion readings(τ) substantially depend on surface type(Fig. 2).

Fig. 2 "Adhesion-slipping" curves (τ-Δ) of FRP and Steel samples in control tests



During control tests carried out with sanded – FRP #4, as well as with depressed spiral relief (FRP#1) gradual increase up to maximum values takes place almost without reinforcement rod slippage, which was read by absence of rod displacement. Whereas bond stress under control value of 0.3 mm as well as maximum values equaled 15.1/17.6 и 17.6/18 MPa respectively, which is close to steel reinforcement readings that have both control maximum adhesive tension of 23.3 MPa (Table 3).
The type of FRP#2 and FRP#3 samples extraction is almost the same and may be divided into 3 stages:
1 – gradual increase of bond stress almost without slippage up to 5 MPa;
2 – increase of bond stress up to 10-12 MPa proportionally with slippage of reinforcement bar in concrete up to 0.3mm;
3 – slippage of samples up to 1.2 - 1.6mm almost without increase of bond stress.
While bond stress under control slippage value of 0.3mm, as well as maximum extraction forces for samples FRP#2 and FRP#3 equal 11.8/14.1 MPa и 10.9/13.62 MPa, respectively.
Type of damage caused by extraction is seen on cross-section of concrete cylinders with reinforcement installed along the axis is shown on photos 3a, 3b, 3c, 3d).

Fig.3a. Cross-section of concrete cylinder after FRP#1 extraction

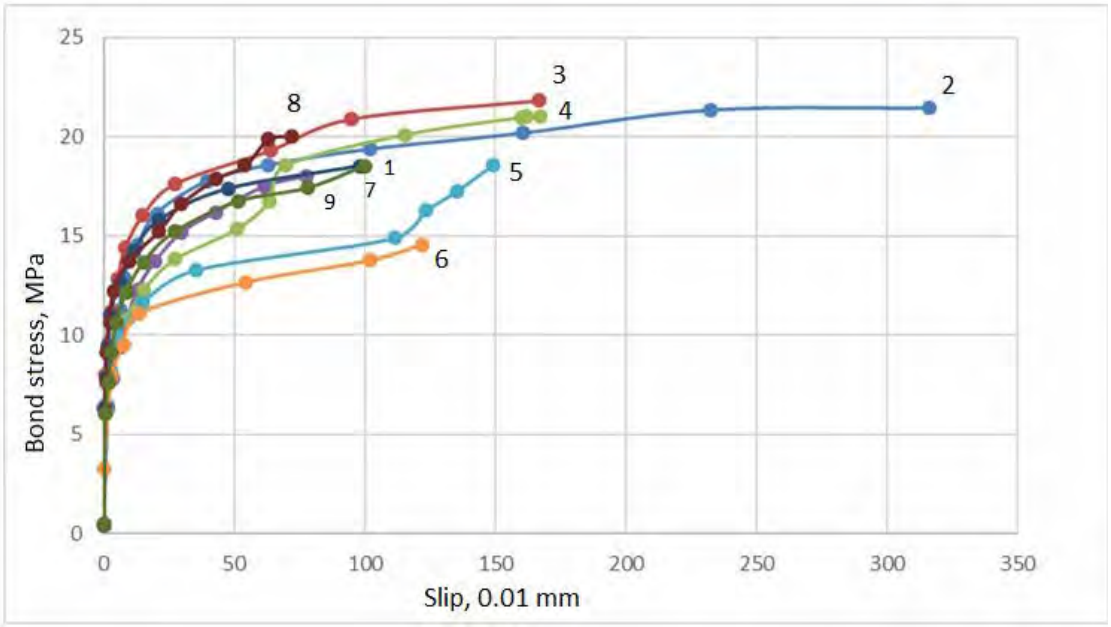
Fig.3b. Cross-section of concrete cylinder after FRP#2 extraction

Fig.3c Cross-section of concrete cylinder after FRP#3 extraction

Fig.3d. Cross-section of concrete cylinder after FRP#4 extraction

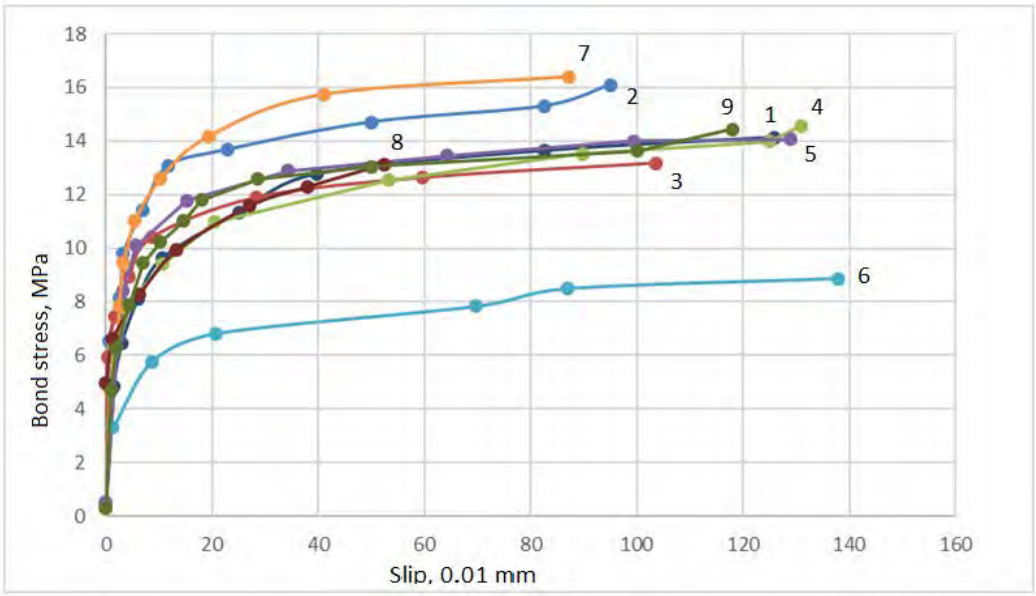
Rod extraction is accompanied with concrete shear which is situated between prominence of its surface profile – it is a well-known fact. Maximum bond stress is defined with concrete shear strength.
The extraction of FRP#1 sample is accompanied with damage (shear) along the spiral surface layer of epoxy polymer that is situated between two areas of depression. Due

to this, bond strength is limited with shear strength of polymer matrix as well as with the adhesion between concrete and the matrix.
FRP#2 and FRP#3 samples, while exposed to extraction, show shear of glued proving out of central rod trunk and partial spalling of superficial polymer layer (Fig 3b, 3c). Due to this phenomenon, bond strength between FRP and concrete is mainly defined by adhesion between cement and polymer in the areas between glued proving spirals. While the role of these spirals remains inconsiderable.
"Sanded" samples (FRP#4) extraction is accompanied with concrete shear, and , partially, the shear of superficial sand grain layer glued to rod surface (with the area not more than 25% of the rest contact area between FRP and concrete) Due to this, maximum bond stress for sanded rebar depends both on shear strength of concrete and on bond strength of sand grains with superficial layer of polymer matrix.
While testing conditions were estimated (Fig.4 and 5), they indicated that the major factor, affecting bond between FRP and concrete, is temperature. E.g. all samples, while heated up to +80^{0}C, showed decrease of bond strength, depending on type of surface profile, by 10-45%. While freezing down to -40 ^{0}C, bond strength increases by 5-15%, as compared with control values. This happens due to correlation between polymer properties and temperature.



1- Control samples
2 – Water exposure, 20 cycles
3 – Water exposure, 40 cycles
4 – THT
5 – Heating, +40^{0}C
6 – Heating, +80^{0}C
7 – Freezing, -40^{0}C
8 – Thermal cycles, 20 cycles
9 – Thermal cycles, 40 cycles

Fig.4. "Bond-Slippage" curves(τ-Δ) under various conditions for FRP#1 (depressed proving)



1- Control samples
2 – Water exposure, 20 cycles
3 – Water exposure, 40 cycles
4 – THT
5 – Heating, +40^{0}C
6 – Heating, +80^{0}C
7 – Freezing, -40^{0}C
8 – Thermal cycles, 20 cycles
9 – Thermal cycles, 40 cycles

Fig.5. "Bond-Slippage" curves (τ-Δ) under various conditions for FRP#2 (glued double threaded proving))

The other evaluated factors are: Temperature and humidity treatment of concrete to gain strength, prolonged exposure to water, thermal cycles fluctuations doesn't affect bond strength in any way.

It is well known [1] that, during FRP rod tension testing, the force is transferred to outer fibers, attached to the rod surface, subsequently through the layers of polymer matrix. The epure of tensile forces distribution, within cross section, represents concave cone ("cup")(Fig.6).

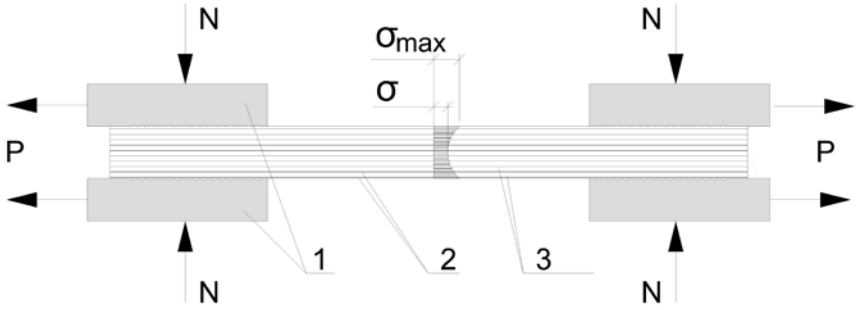


Fig. 6. Under-stress state within rod cross section of composite reinforcement under tensile load
1 – surrounding concrete, 2 – fiber, 3 – polymer matrix

Thus, while reinforcement bar is subjected to maximum work, the stress (σ_{max}) is transferred to fibers that are situated at reinforcement rod surface, and then the stress wanes by curve, gaining its maximum value in the center of cross-section (σ_0).

This structurally-mechanical effect of FRP should become apparent while concrete structures are reinforced, especially, on deforming properties of flexible structures. To

this end, tests of beams (with 150x220 mm cross-section, length of 1500 mm, and reinforced with "sanded" FRP's of 7, 5, 4, 2 mm diameter, of various types of reinforcement with 3 samples tested) were conducted. (Fig.7). For comparison, beams; reinforced with steel rebars, of 8 mm diameter, and of A600 class; were tested. In Table 4 the reinforcement parameters are given.

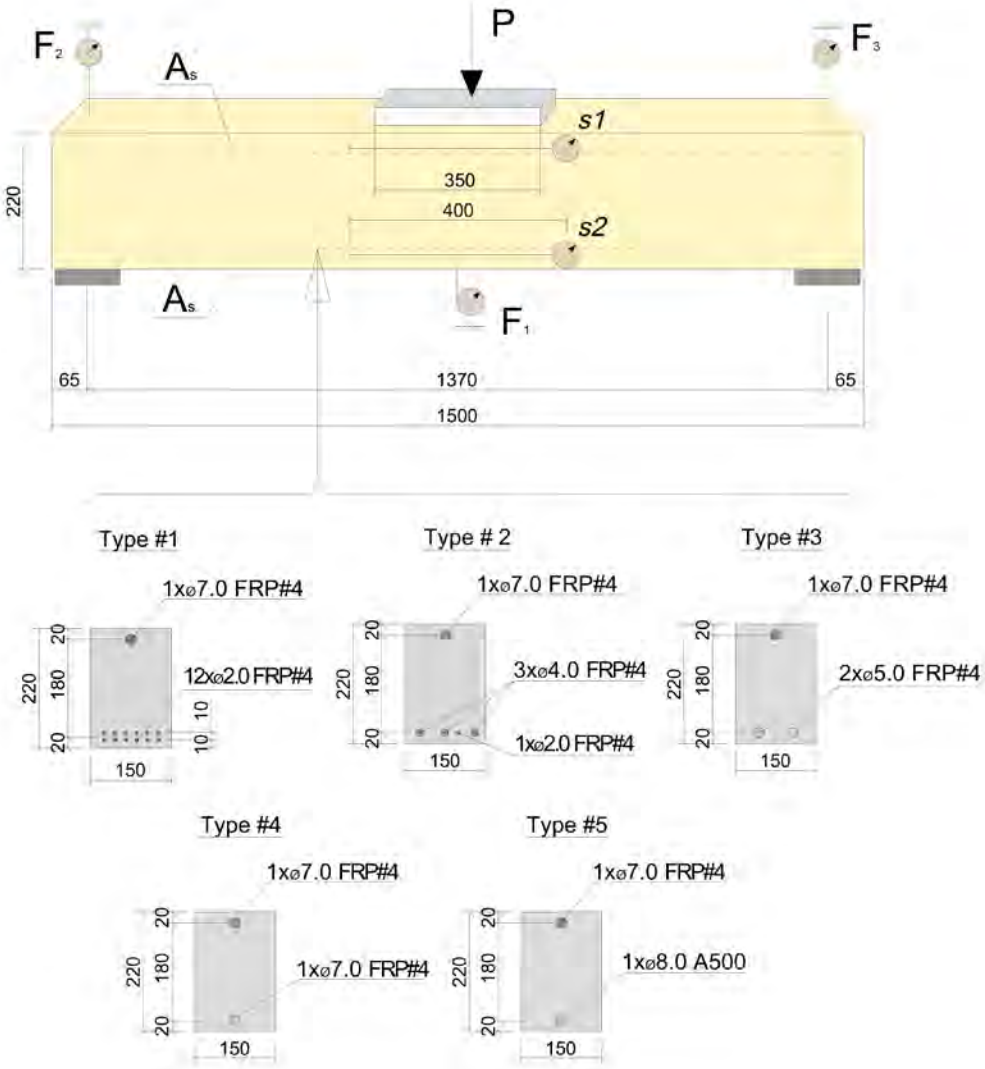


Fig.7. Testing scheme and samples' reinforcement types

During tests, load, corresponding to deflection f=1/150 and 1/300 of span length and tension in rebars, corresponding to every type of rebars, was defined Correlation between deflection and outer load for beams, reinforced with various type of rebars, is given Fig.8.

Table 4:
Reinforcement parameters of tested beams

Reinforcement type	Surface type	Rebar diameter (d), mm	Number of rods (it.)	Cross-section area (A), mm^2	Specific bond surface (c = π·d·100 mm), mm^2	Parameter α=c/A,
1	"Sanded" surface	2,0	12	37.70	754	20.0
2		4.0 main 2.0 additional	3+1	37.70	440	11.7
3		5.0	2	39.27	314	8.0
4		7.0	1	38.48	22.	5,7
5	A-600	8.0	1	50.27	250	5.0

Table 5:
Quanties of load and tension within FRP rebar under various deflections of concrete beams

#	Type of reinforcement	f=1/300=4,5mm		f=1/150=9 mm	
		load, kg	rebar tension σ_s, kg/cm^2 (MPa)	load, kg	rebar tension σ_s, kg/cm^2 (MPa)
1.	FRP* (12x2 mm)	1375	6309.52 (588,4)	1650	7587.08 (707,5)
2.	FRP* (3x4 mm + 1x2 mm)	1300	5957.28 (555.5)	1720	7906.84 (737.3)
3.	FRP* (2x5 мм)	1220	5368.22 (500.6)	1550	6819.61 (635.9)
4.	FRP* (1x7 мм)	930	4167.18 (388.6)	1350	6068.10 (565,8)
5.	A-600 (1x8 mm)	1625	5602.67 (522.4)	1900	6564.44 (612,1)

*FRP – fibre-reinforced polymer rebar.

According to Table 5, if α parameter, characterizing the degree of reinforcement elements distribution in tensile zone of a beam and specific contact area between concrete and FRP surface, increases, FRP strength grows substantially. E.g. maximum load under control deflection of 1/300 and 1/150 of a beam span with the reinforcement, of the former α=20, and of the latter α=11.7, is 12-25% weaker than a beam with steel reinforcement of 8mm diameter. While load in beam of 4th type, of reinforcement (α=5,7), under control deflection 1/300 of a beam span is 74% less than of a beam with steel reinforcement.

Thus, the less is FRP rod diameter, the less is stress gradient in its cross-section the more fibers are loaded and the much is the quantity of σ_0. And other way around, the more is rod diameter, the more quantity of fibers are disabled the less is σ and the less composite reinforcement resource is used.

In the reality this manifests itself in the same deflection(1/300), while tension in expanded beam reinforcement under the same cross-section area differ substantially: from 588 MPa (2 mm) to 388 MPa (7 mm).

Thus, advantages of small diameters of FRP for reinforcing of deflected structures are quite obvious.

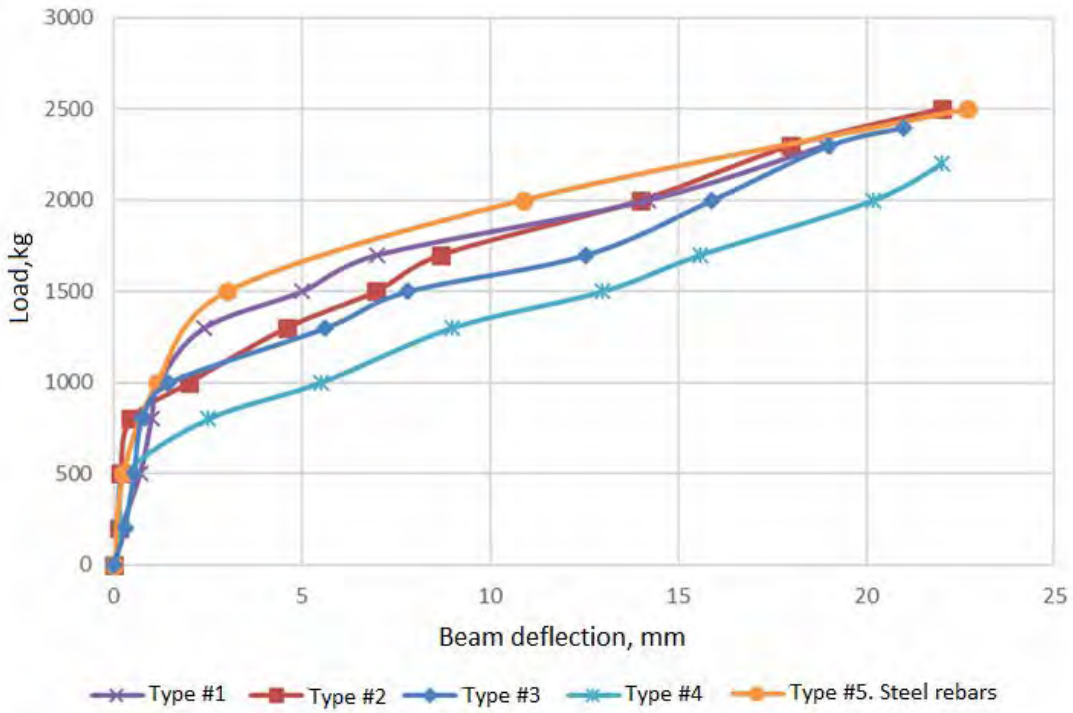


Fig.8 External load and degree of deflection correlation for beams with various types of reinforcement

4. Conclusion

1. The rod bond of FRP with concrete considerably depends on its surface relief and its manufacture technology. The most effective and close-to-concrete-featured FRP is the one with spirally depressed relief and the "sanded" surfaced one. Profile-making glued roving is less effective and with stands only 10 MPa rod extraction.

2. Deflective deformation decreases with the increase of α parameter which characterize the distribution of reinforcing elements in cross-section area, subjected to tensile load and specific surface of contact between rebar and concrete; the strength of beams grows substantially which, in turn, is due to full employment of small diameter FRP rods.

References

[1] Frolov N.P. Glass-fiber plastic rebars and glass-fiber plastic concrete structures. Moscow.: StroyIzdat, 1980. 102 p.

[2] H. Mazaheripour,J.A.O. Barrosa, J.M. Sena-Cruza, M. Pepeb, E. Martinellib.- Experimental study on bond performance of GFRP bars in self-compacting steel fiber reinforced concrete.//Composite Structures.-2013. № 95.- P. 202–212.

[3] Soo-Yeon Seoa, Luciano Feob, David Huic. - Bond strength of near surface-mounted FRP plate for retrofit of concrete structures.//Composite Structures. - 2013. № 95.- P.719–727.

[4] De Lorenzis, and A. Nanni.-Bond Between Near Surface Mounted FRP Rods and Concrete in Structural Strengthening. //ACI Structures Journal. -2002. 99, No. 2, - P. 123-133.

[5] Ryan James Sandstrom. BOND BEHAVIOR OF FIBER REINFORCED POLYMER BARS UNDER HINGED BEAM CONDITIONS./ Requirements for the Degree Master of Science in Civil and Environmental Engineering. – 2011.

[6] Dave Ametrano. Bond characteristics of glass fibre reinforced polymer bars embedded in high performance and ultra-high performance concrete. Theses and dissertations. - Toronto, Canada, 2011.

[7] David Trejo, Francisco Aguiñiga, Robert L. Yuan, Ray W. James, and Peter B. Keating. CHARACTERIZATION OF DESIGN PARAMETERS FOR FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITE REINFORCED CONCRETE SYSTEMS. - Texas, 2003.

[8] A.K.El-Sayed, E.F.El-Salakawy, B.Benmokrane. Shear Strength of Concrete Beams Reinforced with FRP Bars: Design Method.

[9] Achillides Z., Pilakoutas. PFE modelling of bond interaction of FRP bars to concrete // Structural Concrete. - 2006. 7 (1). - P. 7-16.

[10] Marta Baena Munoz. Study of bond behaviour between FRP reinforcement and concrete. Technology doctorate program. – Girona. 2010.

[11] De Lorenzis, Nanni A. Bond between near surface mounted FRP rods and concrete in structural strengthening // ACI Structures Journal -2002. Vol. 99. No. 2.-P. 123-133.

[12] A. R. Gizdatullin, V. GГ. Khozin, A. N. Kuklin, A. M. Khusnudinov, The features of testing and damage of FRP. Civil Engineering Journal, # 3, 2014. 40-47pp.

Vogler, N; Barthel, M; Peters, S; Kühne, H.-C.

Nachweis der Funktionalität von modifizierten Betonpflastersteinen

1. Einleitung

In urbanen Zentren schreitet die Versiegelung von Oberflächen voran. Ursache ist die stetige Zunahme moderner Infrastruktur. Straßen und Plätze heizen sich stärker auf und begünstigen die Entstehung von Hitzeinseln (Urban Heat Island Effect). Dies wirkt sich zunehmend negativ auf die Lebensqualität innerhalb dieser Städte aus. Einen möglichen Lösungsansatz zur Abschwächung dieses Effekts bietet die Entwicklung von Betonpflastersteinen mit erweiterten Leistungsmerkmalen. Der Einsatz von wasserspeichernden Materialien kann zur Verringerung der Oberflächentemperatur durch Ausnutzung von Verdunstungskälte einen Beitrag leisten.
Die speziellen Anforderungen an die Pflastersteine bedürfen genauerer Untersuchungen, wobei diese über den Umfang der Standardprüfungen hinausgehen und eine entsprechende Anpassung der Messtechnik zum Nachweis der Wirksamkeit erforderlich machen. Da die selbstkühlenden Pflastersteine nach dem Prinzip der Verdunstung arbeiten, ist sowohl die Fähigkeit der Speicherung als auch die Fähigkeit zur kontinuierlichen Abgabe von Wasser nachzuweisen. Der kühlende Effekt in Bezug auf Oberfläche und Umgebung steht dabei im Vordergrund. Des Weiteren sind Untersuchungen unter verschiedenen klimatischen Bedingungen sowohl unter Laborbedingungen als auch im Freifeldversuch durchzuführen. Die Prüfung der Druckfestigkeit und der kapillaren Wasseraufnahme und des sind ebenfalls Bestandteil der umfangreichen Untersuchungen. Durch den Einsatz von thermischer Messtechnik sowie mechanischer Prüfungen und Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit ist es möglich eine Charakterisierung der Pflastersteine vorzunehmen und deren prinzipielle Funktionalität nachzuweisen. In diesem Beitrag werden die verschiedenen Möglichkeiten und die daraus resultierenden Ergebnisse vorgestellt und so Schlüsse zur Funktion und Anwendbarkeit von derartig modifizierten Betonpflastersteinen gezogen.

2. Der Pflasterstein

Der entwickelte selbstkühlende Betonpflasterstein besteht aus einem zweischichtigen System, welches gespeichertes Wasser bei erhöhten Temperaturen abgibt. Durch die Verdunstung des gespeicherten Wassers wird dem Stein Energie entzogen. Dabei wird hauptsächlich thermische Energie verbraucht, was zu einer Abkühlung des Pflastersteins führt. Der Vorsatzbeton beinhaltet Viskosefasern zum Wassertransport in den Kern. Dort wird das Wasser gespeichert. Der Kernbeton enthält zu diesem Zweck saugfähiges rezykliertes Betongranulat. Der Betonpflasterstein erfüllt in Bezug auf die nach DIN EN 1338 geforderten Kenngrößen alle Anforderungen um eine verkehrsübliche Nutzung zu gewährleisten.

3. Nachweis der Funktionalität unter definierten klimatischen Bedingungen

Der Nachweis der Funktionalität, auch über einen längeren Zeitraum hinweg, bedarf einer genaueren experimentellen Betrachtung. Es ist zunächst erforderlich Untersuchungen unter definierten klimatischen Bedingungen durchzuführen. Die Variation einzelner Parameter erlaubt es, das Verhalten der Pflastersteine bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchtegraden zu untersuchen.
Bereits durch geringfügige Modifikationen eines an der BAM entwickelten Prüfstands zur Untersuchung des Verhaltens von Bauteilen bei Klimawechselbeanspruchungen, kann das Verhalten der Pflastersteine bei verschiedenen klimatischen Bedingungen untersucht werden. Im Prüfstand werden die Probekörper über entsprechende Düsen einer Beregnung ausgesetzt und anschließend mittels Wärmestrahlung erhitzt. Die Oberflächentemperatur eines Betonpflastersteins ohne Modifikation (Referenzstein) dient dabei als Regelgröße für die Temperatursteuerung. Variiert wird dabei sowohl die Oberflächentemperatur des Referenzsteines (20 °C < T < 70°C) als auch die Dauer der Beregnung (1 h < t > 2 h). Der Zeitraum der Bestrahlung wird so gewählt, dass selbst bei geringen Oberflächentemperaturen der Großteil des gespeicherten Wassers abgegeben werden kann. Die klimatischen Umgebungsbedingungen werden während der Versuchsdurchführung nicht verändert und können als konstant angenommen werden. Während des Versuchs erfassen Thermoelemente die Temperatur auf der Pflastersteinoberfläche. Die Lufttemperatur sowie die Luftfeuchtigkeit oberhalb der Probekörper werden mittels Thermoelementen bzw. durch digitale Sensoren erfasst.
Durch die Verwendung mehrerer Sensoren werden systematische Messungenauigkeiten reduziert. Die Temperaturverteilung innerhalb der Pflastersteine wird ebenfalls mit Thermoelemente überwacht. Mit einer Waage wird die Masseänderung der Steine, welche durch die Verdampfung des gespeicherten Wassers bedingt ist, bestimmt.
Im Versuchsstand werden die Probekörper zunächst beregnet und anschließend der Wärmestrahlung ausgesetzt. Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit treffen zu können werden jeweils zehn Messzyklen durchfahren. Da die Oberflächentemperatur der modifizierten Pflastersteine selbst nur geringe Aussagekraft besitzt, wird bei der Auswertung die Differenztemperatur verwendet. Bei dieser handelt es sich um die Differenz der Oberflächentemperaturen von modifiziertem Pflasterstein und Referenzpflasterstein.
Die Messergebnisse zeigen sehr deutlich, dass die Wasserabgabe des modifizierten Pflastersteins in drei Phasen abläuft (Abb. 1). In der Phase I wird vor allem oberflächennahes Wasser an der Oberseite abgegeben (Abb. 2). Die in die Vorsatzschicht eingebrachten Viskosefasern und die sich um diese gebildeten verbundenen Porenräume bilden einen idealen Wasserspeicher und Transportweg. Diese ermöglichen so die schnelle Abgabe einer größeren Wassermenge. Deutlich wird dies durch einen erhöhten Masseverlust und eine starke Zunahme der Differenztemperatur. Am Ende dieser Phase nimmt die Differenztemperatur wieder ab. Phase II liefert die größten Differenztemperaturen und ein erheblicher Teil des gespeicherten Wassers wird abgegeben. Dieses Wasser stammt bereits aus dem Kernbeton des Pflastersteins und wird durch Kapillarkräfte und die saugenden Eigenschaften der Fasern an die Oberfläche befördert (Abb. 2). Auch hier ist am Ende ein Rückgang der Differenztemperatur zu beobachten. Zusätzlich kommt es zu einem erheblichen Masseverlust. Die langanhaltende Phase III zeichnet sich durch eine gleichmäßige verminderte Wasserabgabe aus. Die erreichbaren Differenztemperaturen liegen bei ca. 50 % des Maximums. Dies hält allerdings über die gesamte restliche Messdauer an. Bedingt durch das Austrocknen der oberen Steinschichten verringert

sich die kapillare Saugwirkung und Wasser gelangt erheblich langsamer über diffusiven Wasserdampftransport an die Oberfläche (Abb. 2). Der Masseverlust pro Zeit reduziert sich in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur um den Faktor vier bis neun.

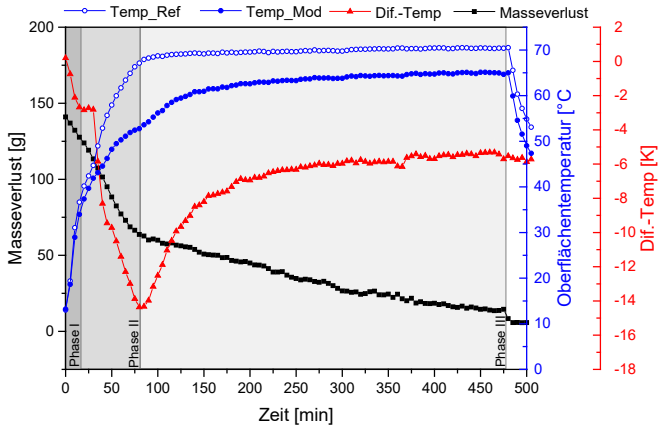


Abb.1: Verhalten des modifizierten Betonpflastersteins während der Laborversuche bei 70°C Oberflächentemperatur

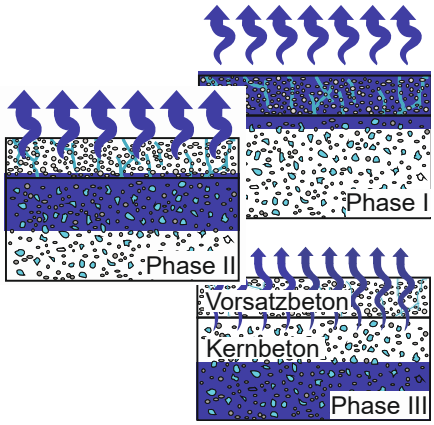


Abb.2: Schematische Darstellung der Wasserabgabe beim Aufheizen
(a) Phase I, (b) Phase II, (c) Phase III

Die Ausprägung der zuvor beschriebenen Phasen hängt in einem erheblichen Maß von den erreichten Oberflächentemperaturen ab (Abb. 3). Während bei 20°C die Phasenausbildung kaum nachweisbar ist, können diese ab einer Temperatur von 40°C deutlich unterschieden werden. Mit steigender Temperatur nimmt die zeitliche Ausdehnung der zweiten und damit intensivsten Phase stark ab. Ursache hierfür ist die durch die höheren Energien bedingte schnellere Abgabe des oberflächennahen Wassers. Damit verbunden ist aber auch eine starke Zunahme der maximal erreichbaren Differenztemperatur. Wiederholungsmessungen zeigen deutlich, dass die Wirkung auch über mehrere Zyklen hinweg gegeben und die Funktionalität dabei vollständig erhalten bleibt.

Tab.1: Ergebnisse der Laborversuche in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur

Oberflächen-temperatur Referenz-stein	Differenz-temperatur maximal [K] (Phase II)	Dauer größte Wirksamkeit [min] (Phase I + II)	Wasser-abgabe [g/min]	Schwankungsbreite der maximalen Differenztemperatur bezogen auf 10 Zyklen
20°C	1,5	473	1,0	-
30°C	3,0	215	5,0	9%
40°C	4,1	108	8,3	8%
50°C	7,8	98	16,7	6%
60°C	11,0	75	14,5	15%
70°C	14,0	72	18,3	13%

Die Lufttemperaturen oberhalb der Pflastersteine weisen ebenfalls Unterschiede auf. Erwartungsgemäß werden auch hier geringere Temperaturen über den modifizierten Pflastersteinen erreicht. Einerseits sorgt die kühlere Oberfläche für geringere Lufttemperaturen und andererseits entzieht der aufsteigende Wasserdampf der Umgebungsluft zusätzlich Energie.

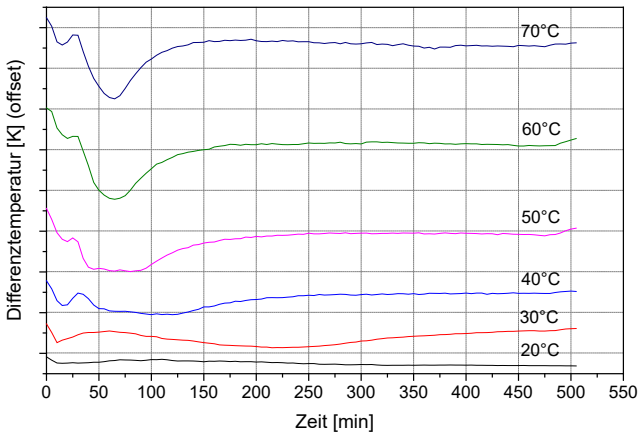


Abb.3: Veränderung des Verlaufs der Differenztemperaturen in Abhängigkeit der Temperatur

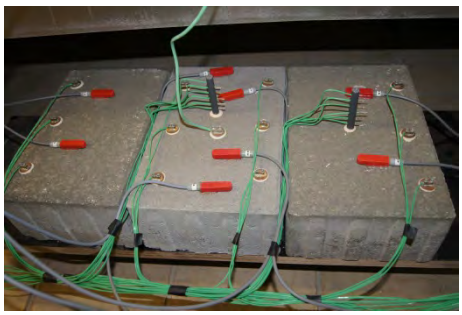


Abb.4: Versuchsanordnung im Labormaßstab

Eine genauere Betrachtung der relativen Luftfeuchte über den Pflastersteinen zeigt, dass diese über den modifizierten Steinen, im Vergleich zu den Referenzsteinen, erheblich höher ist. Während der ersten zwei Phasen erreicht sie Werte oberhalb von 98 Prozent, während sie bei den Referenzsteinen bereits nach wenigen Minuten auf einstellige Prozentwerte abfällt. Auch über den restlichen Zyklus hinweg werden hier höhere relative Luftfeuchten erreicht. Da bei den Messungen mit Wasserlagerung erheblich höhere Differenztemperaturen an der Oberfläche gemessen werden, aber die relative Luftfeuchtigkeit nicht signifikant ansteigt, müssen die kühlenden Eigenschaften der modifizierten Oberfläche einen vorrangigen Einfluss auf die Umgebungstemperaturen haben. Gestützt wird dies durch die Tatsache, dass ab etwa 60°C Oberflächentemperatur keinerlei Unterschiede bei den relativen Luftfeuchten zu erkennen sind, sich die Differenztemperaturen aber stark unterscheiden.
Resümierend stellt sich natürlicherweise die Frage wie leistungsfähig der funktionale Betonpflasterstein ist, wenn ausreichend Wasser über den gesamten Zyklus zur Oberfläche transportiert werden kann. Um dieser Frage nach zugehen ist eine zusätzliche Modifikation der Messanordnung erforderlich. Die Waage wird mit einem Behältnis versehen, in welches der modifizierte Pflasterstein für den Versuch platziert wird. Anschließend wird dieses mit Wasser gefüllt bis die unteren 2/3 des Steins unter der Wasserlinie liegen. Um zu verhindern das Wasser direkt aus dem Behältnis verdampft, wird dieses so abgedeckt, dass während der Versuchsdurchführung nur die Pflastersteinoberfläche der Wärmestrahlung ausgesetzt wird. Die volle Wirksamkeit des Kapillarstroms wird durch vorhergehendes Beregnen und der damit verbundenen Durchfeuchtung der Steine gewährleistet.
In den vier untersuchten Temperaturbereichen (40°C, 50°C, 60°C und 70°C) zeigt sich eine deutliche Zunahme der Leistungsfähigkeit. So sind bei Oberflächentemperaturen von 70°C bis zu 20 K Temperaturdifferenz, in Bezug auf herkömmliche Betonpflastersteine, möglich. Über alle Temperaturbereiche ergibt sich so eine Reduzierung der Oberflächentemperatur um ca. 25 Prozent.

Da lediglich die Differenztemperaturen zur Betrachtungen herangezogen werden und sowohl der modifizierte als auch der Referenzstein den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind, können alle beschriebenen Effekte auf die Funktionalität des modifizierten Pflastersteins zurück geführt werden.

4. Nachweis der Dauerhaftigkeit im Freifeldversuch unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

Im nächsten Schritt werden die modifizierten Betonpflastersteine realen verarbeitungstechnischen und klimatischen Bedingungen ausgesetzt. Sowohl die Funktionalität und Langzeitwirkung als auch die Widerstandsfähigkeit sind dabei genauer zu betrachten. Langzeitversuche in unterschiedlichen Regionen und Messungen über mehrere Jahreszeiten hinweg liefern die hierfür relevanten Temperaturdaten. Für den Nachweis der Funktionalität sind auch hier Betonpflastersteine ohne entsprechende Modifikationen in die Untersuchungen mit einzubeziehen.

Abb.5: links: Testfläche Berlin, rechts: Testfläche Barcelona

Die entsprechenden Testfelder befinden sich in den Bergen nördlich von Barcelona Llinars del Vallès (41º 36' 19" N - 02º 23' 02" E) (Mittelmeerklima) und südlich von Berlin Testgelände Horstwalde (kontinentales Klima). Angelegt sind sie in der Form, dass mögliche Verschattungen minimiert und die Sonneneinstrahlung maximal wird. Die modifizierten Steine und die Referenzsteinen wurden jeweils auf zwei unterschiedlichen Bettungsarten verlegt. Diese unterscheiden sich in ihrer Durchlässigkeit bezüglich des durch Regen bzw. durch die künstliche Bewässerung eingebrachten Wassers. Die verwendete Messtechnik entspricht den bereits im Laborversuch erfolgreich eingesetzten Systemen. Zusätzlich werden die Klimadaten mittels Wetterstation erfasst.
Vorwegnehmend gesagt ist auch in den Freifeldversuchen die Funktionalität nachweisbar. Auf beiden Testflächen werden mit den modifizierten Pflastersteinen geringere Oberflächentemperaturen erreicht. Bei Oberflächentemperaturen von 50°C liegen diese etwa 8 Kelvin unterhalb der Temperaturen auf den Referenzflächen.

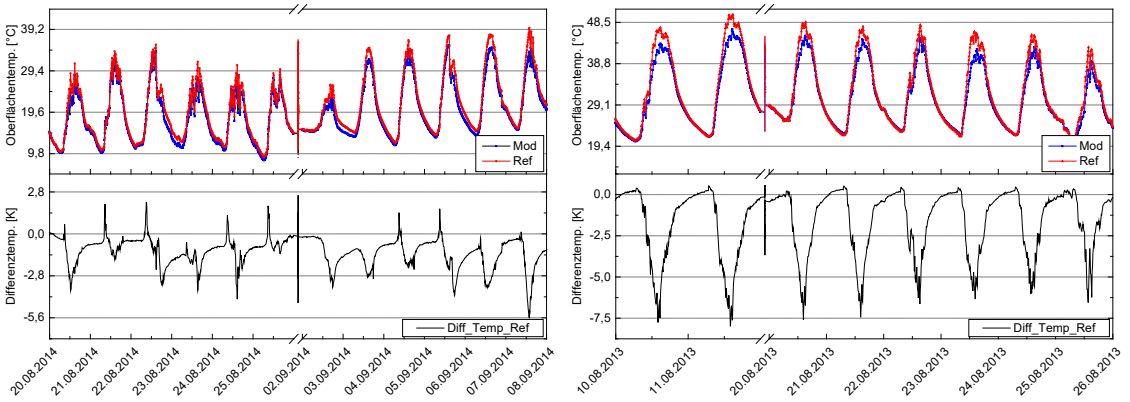


Abb.6: Oberflächentemperatur von Referenz- und modifiziertem Betonpflaster-stein mit entsprechender Differenztemperaturen, links: Berlin, rechts: Barcelona

Auffällig sind die positiven Differenztemperaturen während der Nachtzeit. Der Grund hierfür ist im unterschiedlichen Aufbau der Pflastersteine zu vermuten. Das Speichervermögen der modifizierten Steine führt zu einer ebenfalls nutzbringenden Umkehrung des angestrebten Effekts. Das gespeicherte Wasser bzw. die Luft in den Porenräumen wärmt sich während der Tageszeit auf und gibt die gespeicherte Wärme in den kühleren Nächten allmählich wieder ab. Die Wärmekapazität des eingelagerten Wassers führt zu dieser verminderten Auskühlung – ein Effekt der in der Nähe von Gewässern ebenfalls zu beobachten ist. Zusätzlich wirkt die Luft im Stein isolierend was diesen Effekt verlangsamt und ihn auch bei geringeren Temperaturen ablaufen lässt.

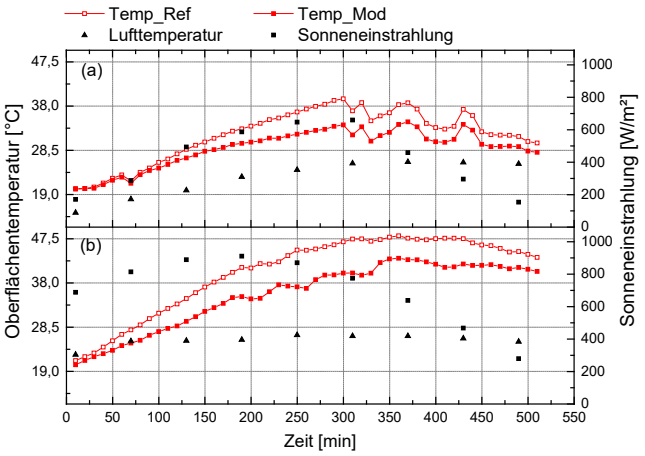


Abb. 7: Oberflächentemperatur des modifizierten Pflastersteins (Temp_Mod) und des Referenzsteins (Temp_Ref) bei geringer (a) und starker (b) Strahlungsintensität

Untersucht man einzelne Tag- Nacht-Zyklen genauer und vergleicht diese miteinander, so ist festzustellen, dass die modifizierten Pflastersteine bei gleicher Lufttemperatur unterschiedliche Oberflächentemperaturen erreichen (Abb. 7). Die Betrachtung von Sonneneinstrahlung und Windverlauf kann zur Klärung dieser Effekte beitragen. Eine stärkere Sonneneinstrahlung führt zu einem höheren Energieeintrag, was sich durch steigende Oberflächentemperaturen bemerkbar macht. Der Windverlauf ist ein Maß für die überströmende Luft, die einen Ort in einem definierten Zeitraum passiert. Höhere Windstärken und damit verbunden höhere Windverläufe verstärken den Austausch der

aufgeheizten Luft an der Pflastersteinoberfläche und bieten somit die Möglichkeit zur schnelleren Abgabe der gespeicherten Wärmeenergie an die Umgebung.

5. Korrelation der Ergebnisse und Ableitung des möglichen Verhaltens bei zukünftigen klimatischen Ereignissen

Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Testfelder miteinander und die Auftragung dieser in einer gemeinsamen Grafik lassen Übereinstimmungen deutlich erkennen. Die niedrigeren Oberflächentemperaturen der Berliner Testfläche und die hohen Temperaturen aus Barcelona gehen übergangslos (in einer Datenwolke) ineinander über. Bei den Differenztemperaturen sind beiden Messreihen teilweise starke Streuungen zu entnehmen, welche auf die schwankenden klimatischen Bedingungen am jeweiligen Messort zurück zu führen sind.

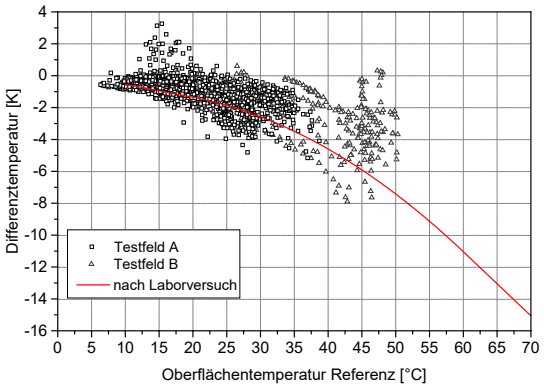


Abb. 8: Vergleich der ermittelten Funktion (Labversuche) mit den Ergebnissen der Testflächen, Berlin (A), Barcelona (B)

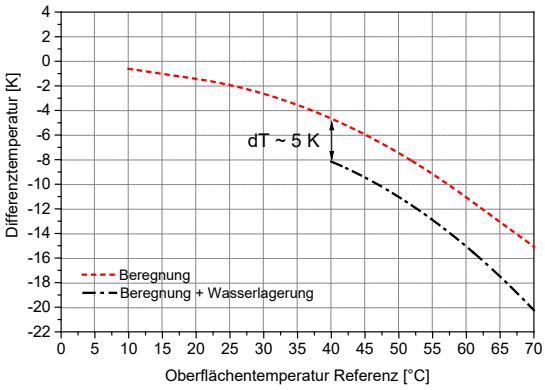


Abb. 9: Zu erwartende Differenztemperaturen bei stetiger Zufuhr von Wasser

Der direkte Vergleich einzelner Messzyklen aus den Laborversuchen mit den Ergebnissen der Freifeldversuche zeigt ein vergleichbares Verhalten bezüglich der erreichbaren Oberflächentemperaturen von Referenz- und modifiziertem Betonpflasterstein.
Durch empirische Methoden ist es nun möglich aus den Laborversuchen eine Funktion der Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur abzuleiten. Damit kann das Verhalten der Pflastersteine bei unterschiedlichen Temperaturen vorhergesagt werden. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass durch die Herangehensweise bei den Experimenten und Vernachlässigung der klimatischen Umgebungsbedingungen die damit zu erzielenden Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit versehen sind.
Ein Vergleich der Ergebnisse der Testflächen mit den Resultaten dieser Funktion zeigt eine sehr gute Korrelation (Abb. 8). Des Weiteren lässt sich daraus ableiten, dass bei höheren Oberflächentemperaturen mit weiterhin steigenden Differenztemperaturen zu rechnen ist. Die Wirksamkeit ist also umso größer je höhere Temperaturen herrschen.

6. Zusammenfassung

Die unter den verschiedenen klimatischen Bedingungen erzielten Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass die Funktionalität der Betonpflastersteine auch über einen längeren

Zeitraum hinweg gewährleistet ist. Die Oberflächentemperatur der modifizierten Betonpflastersteine ist im Maximum 20 K geringer als die der Referenzsteine. Bedingt durch die kontinuierliche Versuchsdurchführung im Freifeldversuch über einen Zeitraum von nahezu einem Jahr konnte zudem festgestellt werden, dass Temperaturen unterhalb von Null Grad weder die Funktionalität langfristig einschränken, noch zu Frostschäden führen. Durch die im Labor ausgeführten Experimente und die daraus abgeleitete Funktion sind Voraussagen über das Verhalten der Betonpflastersteine bei den unterschiedlichsten Temperaturen möglich. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu wassergelagerten Pflastersteinen (Abb. 9) im Labormaßstab zeigen deutlich, dass die Funktionalität unter diesen Bedingungen erheblich gesteigert werden kann. Zukünftig sollten Untersuchungen zur Machbarkeit von Verlege-Verfahren mit kontinuierlicher Zuführung von Wasser durch den Untergrund geprüft werden. Vor allem in Gebieten mit heißen ariden Klimata könnte diese Technologie durch die dann optimale Wirksamkeit bei hohen Temperaturen zu einer erheblichen Verbesserung der Lebensqualität beitragen – eine kontinuierliche oder wiederkehrende Bewässerung vorausgesetzt.

Literatur

[1] Barthel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: *Concrete Pavers for the Mitigation of the Urban Heat Island Effect*, ACCTA, Johannesburg, South Africa, January 2013

[2] Koppe, Kovats, Jendritzky, Menne, "Heat-waves: risks and responses," in *Health and Global Environmental Change- Series*. vol. 2, World Health Organisation, 2004.

[3] Meinel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: *Betontechnologische Ansätze zur Vermeidung inner-städtischer Hitzeinseln,* Ibausil, Weimar, Deutschland, Sep. 2012

[4] Yamamoto, T.; Maki, T. et al.: *Discussion on assessment and quality standards of water retaining concrete block*, 8th International Conference of Concrete Block Paving, San Francisco, USA 2006

[5] Cool Pavement Report, EPA Cool Pavements Study- Task 5, Cambridge Systematics Inc. Maryland, USA 2005

[6] Peyerl, M.; Krispel, S.: *Helle Betonflächen als Schutz gegen städtisches Aufheizen*, Forschungsinstitut der vöz, Wien, Straßen 2007

Ansprechpartner/ Autoren:

Dipl.-Ing(FH). Nico Vogler: nico.vogler@bam.de
Dipl.-Ing Maria Barthel: maria.barthel@bam.de
M.Eng. Sarah Peters: sarah.peters@bam.de
Dr. Ing. Hans-Carsten Kühne: hans-carsten.kuehne@bam.de

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Fachbereich 7.4 Baustofftechnologie,
Unter den Eichen 87,
12205 Berlin

Pique, T.M.; Baueregger, S.; Kaul, M.; Plank, J.

Shelf-life Stability of RDP-Modified Mortars

1. Introduction

Mortars are composite materials which include a binder phase, sand and - most often – several chemical admixtures. The binder phase is constituted by cement which through a chemical reaction with water coats the sand and forms a rock-like solid matrix. As a consequence of this hydration reaction, cement hardens and develops mechanical strength.

For decades researchers have been working to improve the microstructure of hydrated cement in order to enhance its strength and durability. A partial success has been achieved by the incorporation of latex polymers into the mixture. Nowadays, several types of latex polymers are available for this purpose.

Latex polymers achieve their positive effect through film formation within the cementitious matrix. Typical examples for such latex dispersions include ethylene/vinyl acetate and styrene/acrylate based copolymers [1-4]. Many studies have been performed regarding these materials. The latex polymers allow improving some undesired properties of the hardened cement paste, such as brittleness and low flexural strength. Additionally, cohesion during the fresh state and the adhesion strength during the hardened state are enhanced. These effects are owed to the formation of latex polymer films in the cement paste. Through particle coalescence after dehydration of the polymer dispersion by the hydrating cement, a homogeneous polymer film is formed which makes the cement more ductile [5].

Mortars modified with latex polymers are available as dry-mix material, e.g. for tile adhesives and external thermal insulation composite systems (ETICS), for floor screeds, waterproofing membranes or tile grouts which are commonly used in the construction industry [6]. In those applications, the latex is applied as a redispersible latex polymer powder (RDP). RDPs are commonly obtained by spray drying the latex dispersion together with colloidal stabilizers and anti-caking agents. The effects of the spraying aids e.g. on cement hydration have to be taken into account when using RDPs.

The main difference between a liquid latex dispersion and a RDP is that in the latter, at first the spray-drying aids which are attached to the surface of the polymer powder particle first need to dissolve or disparage from the surface to allow latex particle coalescence and film formation [7].

Limited shelf-life stability is a problem well-known to the drymix mortar industry [8]. During storage, the cement contained in the drymix mortar can age and the RDPs may form a film before the dry mortar is used. Cement ageing is the consequence of a reaction between anhydrous cement, water vapour and possibly CO_2 present in air that leads to partial hydration on the surface of the cement grains. It has deleterious effects on some engineering properties such as compressive strength, workability and setting time of the cement paste [9-11].

Dubina and *Plank* have investigated the long-term stability of drymix mortars during storage. They established that the water sorption of each phase started at different RHs. CaO and C_3A were found to present the most reactive phases with respect to water sorption [12]. For example, CaO starts to sorb water at only 14 % RH and binds it chemically. Beginning at 55 % RH, orthorhombic C_3A can also sorb high amounts of water and binds it both chemically and physically. Water sorption of the calcium silicate phases, C_3S and C_2S, starts at 74 % RH, and the amount of water sorbed is very minor.

The aim of this research was to understand potential processes and reactions occurring during moisture exposure of drymix mortars modified with RDPs. It was sought to elucidate the effects of moisture on the latex powder (e.g. film formation, RDP-cement interaction) on a molecular scale and to connect those with the macroscopic properties of the drymix mortar. Another goal was to find out whether the shelf-life stability of polymer modified drymix mortars is linked to the specific chemistry of the RDP present in the blend.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The cement used in this study was an ordinary Portland cement CEM I 52.5 N from HeidelbergCement, Geseke plant, Germany which is commonly used as base cement in drymix mortar formulations. Its phase composition as determined by quantitative X-ray diffraction (Bruker AXS D8 Advance, Karlsruhe, Germany) using *Rietveld* refinement (software Topas 4.0) is shown in **Table 1**. The average particle size (d_{50} value) of the cement sample measured *via* laser granulometry (Cilas 1064, Cilas Company, Marseille, France) was found at 11.8 µm. Specific density of the cement was 3.2 g/cm^3 as obtained by Helium pycnometry (Ultrapycnometer 1000, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, USA) and its *Blaine* value was 3.54 cm^2/g.

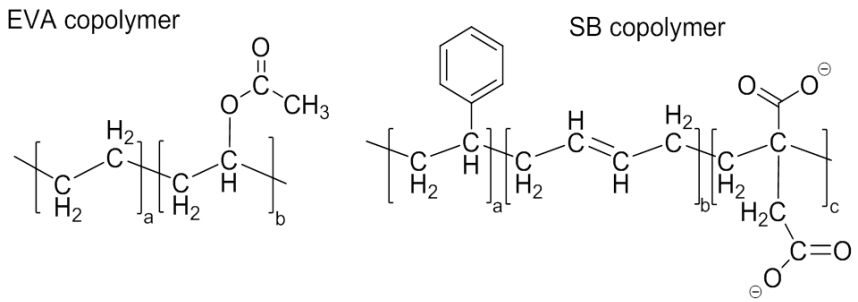


Fig. 1: Chemical structures of ethylene–vinylacetate and of carboxylated styrene–butadiene latex copolymers.

Ethylene–vinylacetate (EVA) and carboxylated styrene–butadiene (SB) redispersible polymer powders were provided by Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau/Germany. Their chemical structures are shown in **Figure 1**. The redispersible powders were produced by spray-drying of the EVA or SB mother liquor latexes with the addition of kaolin as an anticaking agent (~ 12 wt. %) and polyvinyl alcohol (PVOH) as a protective colloid (~ 10 wt. %) [13]. The properties of the latex powders are presented in **Table 2**.

Tab.1:
Phase composition of the CEM I 52.5 N sample as determined by Q-XRD using *Rietveld* refinement

Phase	C_3S,m	C_2S,m	C_3A,c	C_3A,o	C_4AF	CaO	MgO	Gypsum	$CaCO_3$	SiO_2
wt. %	54.14	26.63	3.28	4.26	2.45	0.10	0.03	3.87	3.61	1.16

2.2. Experimental Procedures

Anhydrous cement was aged in a climate chamber, with or without RDPs, at 40 ± 1 °C and 90 ± 3 % RH for 1, 3 and 7 days. For exposure, the material was spread out on a Plexiglas® plate in a 1 mm thick layer. During the ageing, the cement powder agglomerated into sheets as a result of moisture uptake. The fragile sheets were broken by shaking them manually in a PE bottle until a powder was achieved.

Tab. 2:
Properties of the redispersible latex powder samples

Component or Property	**EVA powder**	**SB powder**
Colloidal stabilizer	PVOH	PVOH
Anti-caking agent	kaolin	kaolin
Particle size [nm]	300 – 1250	150 – 600
Particle size distribution	polydisperse	polydisperse
Anionic charge density [C/g]		
in water @ pH 7.0	1.0	23.7
in water @ pH 12.5	12.8	32.0
Tg [°C]	20	6
MFFT [°C]	3	5

Hydration of the fresh and aged cement in the presence and absence of the RDPs was tracked *via* heat flow calorimetry using a TAM Air isothermal heat conduction calorimeter (Thermometric, Järfälla, Sweden). In experiment, 4 g of the fresh or aged cement sample (neat or blended with RDP) were mixed in a 10 mL tubular glass ampoule with DI water at a w/c ratio of 0.6. The glass ampoules were sealed with a metal lid, shaken for 2 minutes on a vortex mixer to homogenize the paste and transferred into the instrument. Heat flow curves were recorded for 90 h at 20 °C.

Scanning electron microscopic (SEM) images were obtained using a FEI XL 30 FEG microscope equipped with a large field detector under low vacuum conditions (1 mbar H_2O pressure, corresponding to ~ 4 % RH at room temperature). Appearance of the aged cement was studied on uncoated samples before and after exposure to humid air in the climate chamber.

Mortar prisms were prepared from fresh or aged cement samples (with or without RDP). Their compressive and flexural strengths were determined according to EN 196-1 [14].

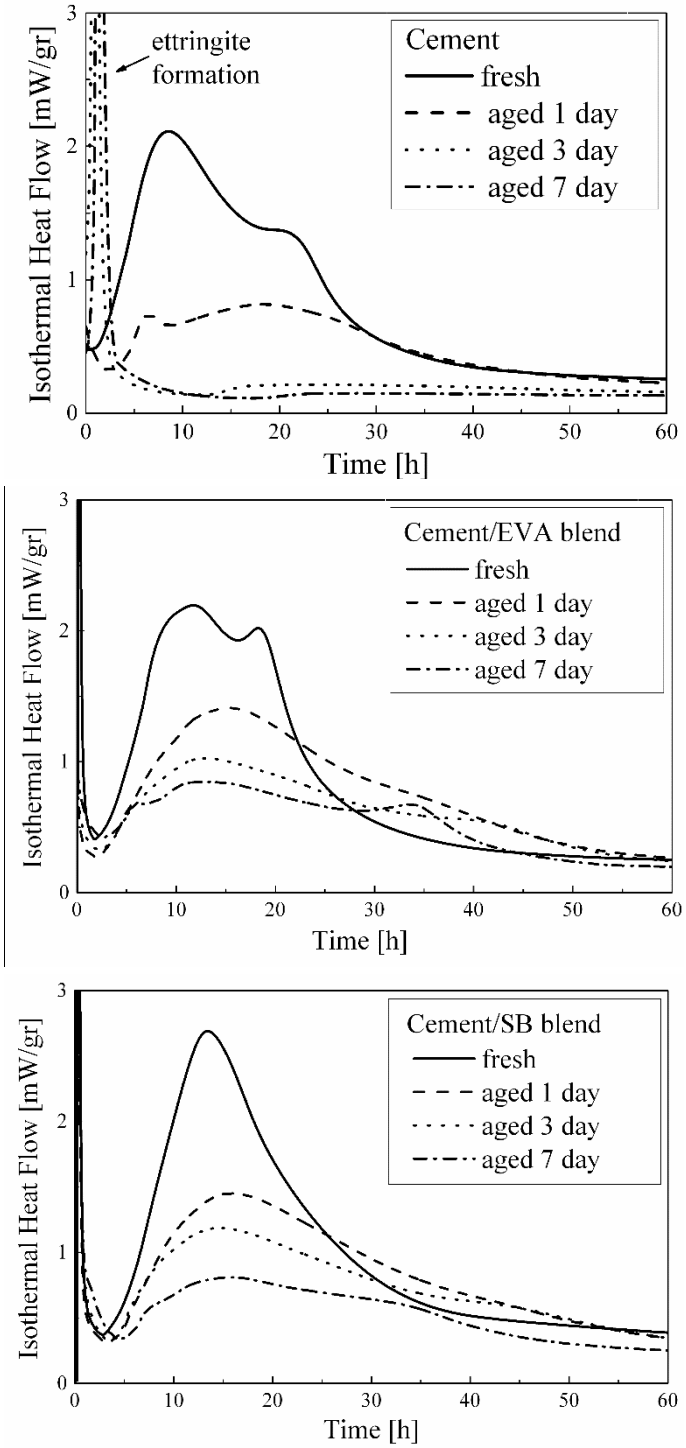


Fig. 2: Heat flow from pastes prepared from cement aged without polymer (top), with 4 wt. % EVA (middle) or with SB powder (bottom)

3. Results and discussion
3.1 Ageing of neat cement

Isothermal heat flow calorimetry revealed that exposing anhydrous cement to moist air greatly impacts on its hydration reaction. After 1 day of ageing the heat flow from hydration decreased considerably. After exposure periods of 3 days or more the main hydration peak which corresponds to C-S-H formation becomes very weak (**Figure 2**). Furthermore, the peak representing spontaneous ettringite formation which occurs when cement gets in contact with water now becomes visible because hydration is retarded. Similar results have been found before by *Meier* and *Plank* [15] who by means of in situ XRD analysis assigned this new peak to ettringite formation. As aging advanced, this peak became even more delayed.

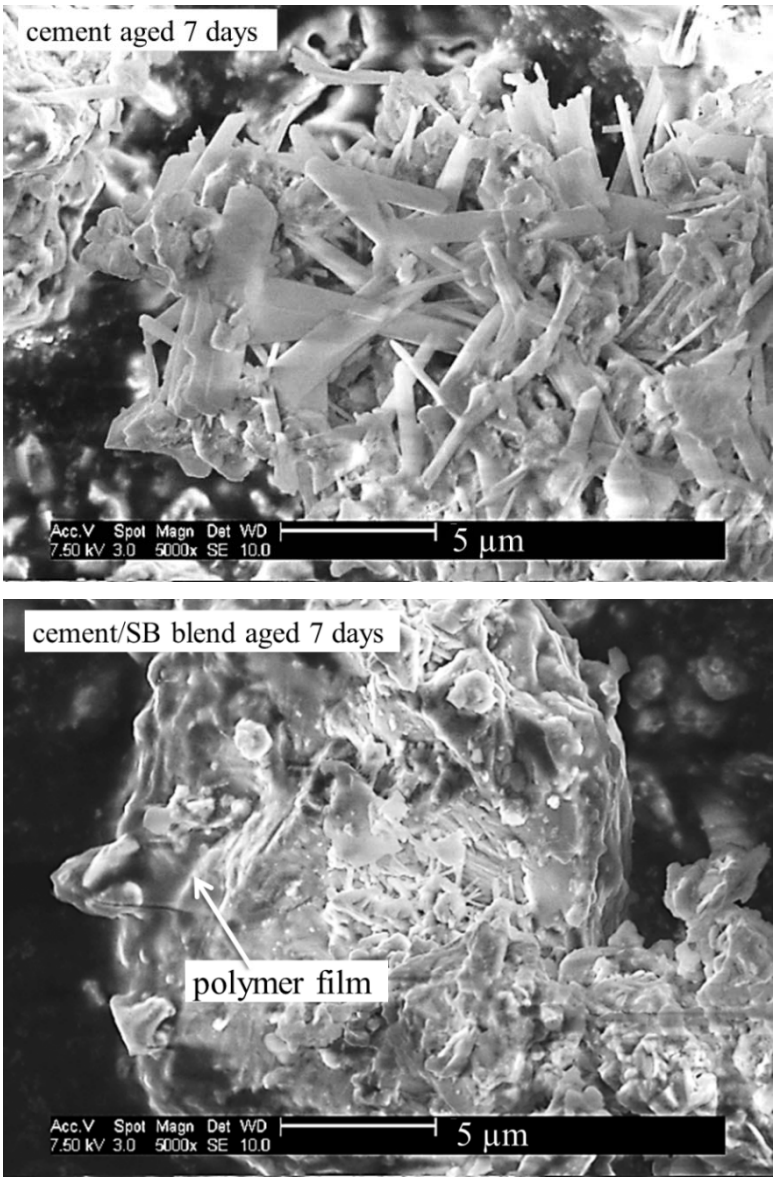


Fig. 3: SEM images of neat cement (top) and cement/SB blend (bottom) aged for 7 days at 90 % RH and 40 °C

3.2 Ageing of cement/RDP blend

When anhydrous cement blended with EVA or SB powder is aged, then the main hydration peak signifying C-S-H formation weakens less with ageing time, thus indicating less decelerated hydration than for the neat cement (**Figure 2**). However, the peak representing early ettringite formation is no longer visible. Apparently, the RDP prevents excessive retardation of cement as was observed for the neat aged cement (see 3.1).

The results allow to conclude that some sort of interaction between the anhydrous cement and the latex powders occurs when aged in the climate chamber. To verify, SEM imaging of the neat cement and the cement/SB or cement/EVA blend was performed (**Figure 3**).

All the samples exposed for 3 and 7 days in the climate chamber clearly showed indications of prehydration but, the morphology of the prehydration products of the samples differs. For example, the cement/SB blend aged for 7 days exhibits much less hydration products which also are quite smaller in size, thus suggesting that the polymer powder can prevent excessive prehydration of cement. Similar results were obtained for the cement/EVA blend (**Figure 3**). In other words, the RDP protects cement from sorbing excessive amounts of water and thus improving its shelf–life stability. Interestingly, in the cement/RDP samples individual latex polymer particles as well as small segments of polymer film could be detected. Therefore, when cement is aged together with polymer, then the RDP already partially forms some polymer films.

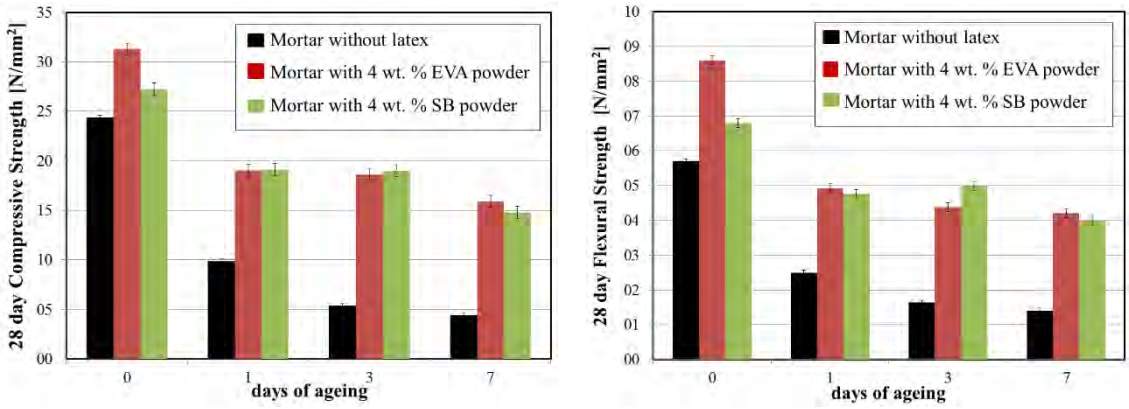


Fig. 4: Compressive and flexural strengths of mortars prepared from fresh and 1, 3 and 7 days aged cement/RDP blends, measured according to EN 196-1

3.3 Properties in mortars

Finally, mortar specimens were prepared from cement and the cement/RDP blends (4 wt. % EVA or SB), fresh and after ageing for 1, 3 and 7 days. Aged cement generally develops a higher water demand to achieve comparable workability than fresh cement [16]. Therefore, in order to be able to cast mortars from 7 days aged cement, the w/c ratio was fixed at 0.6.

The mortar specimens were prepared following EN 196-1 standard [14]. Norm sand according to EN 196-1 was used at a ratio of 3:1 (s/c = 3) and polymer dosage was 4 % bwoc. Curing of the mortar specimens was performed for 28 days at 22 ± 2 °C and 50 ± 3 RH %.

It was found that ageing always results in a considerable loss of compressive strength. For example, after 1 day of ageing only the neat cement (no polymer present) had lost 60 % of its strength before it was aged in moist air (**Figure 4**). And after 7 days of ageing, less than 20 % of the initial strength were found. For the cement/RDP blends, the loss in compressive strength was less pronounced. After 1 day of ageing, both the SB- and EVA-modified mortars had lost only 30 % and 40 % of their initial strength respectively, and for the samples aged for 7 days ~ 50 % of the initial strength had remained.

The flexural strengths of the polymer modified mortars were also retained better than in the non-modified mortar (**Figure 4**). Again, this confirmed the highly beneficial effect of latex powder with respect to shelf-life stability of cement.

4. Conclusions

In this work the shelf-life stability of cement blended with RDP powders was studied by ageing the samples in a climate chamber at 40 ± 1 °C with 90 ± 3 % RH. The focus was to investigate the behaviour of cement against moisture when RDP was present and to evaluate the mechanical properties of the mortars prepared from aged cement/RDP blends.

Neat cement behaves very hygroscopic and exhibits strong prehydration when stored in moist atmosphere. Whereas for the cement/RDP blend, only minor prehydration had occurred.

SEM imaging revealed that after 7 days of ageing some polymer films had developed in samples prepared with cement and RDPs. Such films may prevent the cement from prehydration. In accordance with this result it was found that the compressive and flexural strengths of the cement mortars casted from the aged cement/RDP blend were retained much better than for mortars containing cement which was aged individually (without RDP). Consequently, Cement blended with RDP resists moisture exposure considerably better than neat cement.

The main conclusion from this work is that when blended into cement, RDP can decelerate the ageing of cement without negative effects on the functionality of the polymer powder. Thus, RDP presents a kind of protective aid which can prolong the shelf-life stability of drymix mortars. However, the mechanism causing this beneficial effect still needs to be investigated in more detail.

References

[1] Ohama, Y.: *Polymer-based Admixtures*. Cem. Concr. Comp. 20 (1998) 189-212.

[2] Silva, D.A.; Roman, H.R.; Gleize, P.J.P.: *Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement*. Cem. Concr. Res. 32(9) (2002) 1383–1390.

[3] Jenni, A.; Holzer, L.; Zurbriggen, R.; Herwegh, M.: *Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars*. Cem. Concr. Res. 35(1) (2005.) 35-50.

[4] Baghini, M.S.; Ismail, A.; Karim, M.R.; Shokri, F.; Firoozi, A.A.: *Effect of styrene–butadiene copolymer latex on properties and durability of road base stabilized with Portland cement additive*. Constr. Build. Mater. 68 (2014) 740–749.

[5] Gretz, M.; Plank, J.: *An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution*. Cem. Concr. Res. 41 (2011) 184-190.

[6] Asthana, K.K.; Lakhani, R.: *Development of polymer modified cementitious (polycem) tiles for flooring.* Constr. Build. Mater. 18 (2004) 639-643.

[7] Pavlitschek, T.; Jin, Y.; Plank, J.: *Film Formation of a Non-Ionic Ethylene-Vinyl Acetate Latex Dispersion in Cement Pore Solution*. Adv. Mater. Res. 687 (2013) 316-321.

[8] Schmidt, G.; Bier, T.; Wutz, K.; Maier, M.: *Characterization of the ageing behaviour of premixed dry mortars and its effect on their workability properties*, ZKG 60 (2007) 94–103

[9] Whittaker, M.; Al-Mutawa, F.; Black, L.; Plank, J.; Dubina, E.; Arkless, L.: *The effect of prehydration on the engineering properties of CEM I Portland cement*, Adv. Cem. Res. 25 (2013) 12–20

[10] Dubina, E; Wadsö, L.; Plank, J.: *A sorption balance study of water vapour sorption on anhydrous cement minerals and cement constituents.* Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1196–1204

[11] Dubina, E.; Black, L.; Plank, J.: *Impact of water vapour and carbon dioxide on surface composition of C_3A polymorphs studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. Cem. Concr. Res. 73 (2015) 36–41.

[12] Dubina, E.; Plank, J.: *Investigation of the long-term stability during storage of cement in drymix mortars.* ALITINFORM 20 (2011) 38–45

[13] Baueregger, S.; Perello, M.; Plank, J.: *Role of PVOH and kaolin on colloidal stability of liquid and powder EVA and SB latexes in cement pore solution*. Colloids Surf., A 434 (2013) 145–153

[14] European Institute for Standardization, *Methods of testing cement. Determination of strength*, EN 196-1:1995 (2005).

[15] Meier, M.R.; J. Plank, J.: *Effect of cement aging on the performance of PCE superplasticizers and retarders.* GDCh-Monographie 46 (2013) 275–278

[16] Plank, J.; Dubina, E.; *Influence of moisture- and CO_2-induced ageing of cement on the performance of chemical admixtures used in concrete and mortar*, 8th International Symposium for Cement and Concrete (ISCC2013), Nanjing, 2013.

Authors:

Prof. Johann Plank sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Dr.-Eng. Teresa M. Pique tpique@fi.uba.ar

Technische Universität München
Lehrstuhl für Bauchemie
Lichtenbergstr. 4
D-85747 Garching bei München
Deutschland

Zhang, G. F.; Wei, M. Y.; Wang, P. M.

The Effects of Hydroxymethyl Cellulose on the Hydration of Tricalcium Silicate Highlighted by Thermal Analysis

Abstract: The influences of hydroxymethyl cellulose (HEMC) on the hydration of tricalcium silicate (C_3S) were investigated by thermal analysis (TG-DSC) and environmental scanning electron microscopy (ESEM). The results show that the HEMC deeply retards the hydration of C_3S and the formation of portlandite ($Ca(OH)_2$) and CSH gels, reduces the crystalline and thermal decomposition temperature of portlandite, decreases the content of $Ca(OH)_2$ and CSH gels, especially before the hydration time of 3 days. Few $Ca(OH)_2$ and CSH gels form in the C_3S paste modified with 1% HEMC before the hydration time of 3d, and their content at 3 d is even less than that of the control C_3S paste at 6h. While at 7d and 28d, the contents of $Ca(OH)_2$ and CSH gels are respectively about 70% and 87% to that of the control paste, and the thermal decomposition temperatures of $Ca(OH)_2$ approaches to that of the control paste. Accordingly after 7 d, the influence degree of the HEMC on the hydration of C_3S gradually decreases.
Key words: Tricalcium silicate (C_3S), hydroxymethyl cellulose (HEMC), hydration, thermal analysis (TG-DSC)

1 Introduction

Hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC) is one of cellulose ethers predominantly used in dry mix mortars such as renders, water-proofing mortars and tile adhesives [1-2], to improve the workability and water retention of cement mortars [1-6]. But HEMC also reduces compressive strength of the hardened cement mortar, especially at the early hydration time [5], and remarkably extends the setting time of cement mortars [7].

The properties of cement mortar are related to the cement hydration, hydrates and chemical interactions [8]. Understanding the influence of HEMC on cement hydration is critical to explain the changes in the properties of fresh and hardened mortars, and will help to design products through taking full advantages of HEMC. Nowadays, the knowledge of the hydration kinetics of cement containing cellulose ethers was well elucidated from different aspects [9-14]. In spite of these recent insights on the effects of HEMC on cement hydration, the mechanism of the hydration delay induced by HEMC remains not perfectly understood.

Moreover, Portland cement is a complex material composed by many reactive mineral phases. The influences of HEMC on the cement hydration are mainly due to its influence on different mineral phases. In this sense, we choose to focus on the interaction of HEMC with tricalcium silicate (C_3S), the main phase of Portland cement. Consequently, the influence of HEMC on C_3S dissolution, the formation evolution of CSH gels and portlandite ($Ca(OH)_2$) are investigated and discussed in the paper.

2 Experimental

2.1 Materials

Synthetic tricalcium silicate (C_3S) with BET specific surface area of 400m^2/kg and particles median radius of 22 μm was obtained in laboratory. Deionized water and the hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC) with the viscosity of 40000mPa.s and the degree of substitution of 1.7 (from Dow Chemicals, China) were used. For the preparation of C_3S, calcium carbonate and ultra fine silica were mixed and homogenized together using the wet method, with their molar ratio as 3:1. The obtained homogenous mixture was dried in a drying oven at 110 °C for 12h, and then was granulated until obtaining the most homogenous sizes possible and heated to 110 °C for 6 hours to evaporate the water. The granules were then placed in a drying oven at 800 °C and the temperature of the sample was increased to 1500 °C by ranges of 200 °C/h followed by a four-hour plateau at 1500 °C. The C_3S was then quenched in air and crushed and ground to a finesse of 400 m^2/kg. The content of its free CaO is 0.90%.

2.2 Sample Preparation and Test Methods

Sample Preparation

The paste mixtures were prepared with the water/powder ratio of 0.5. The HEMC dosage was 1% mass ratio to C_3S. The pure paste with no HEMC was set as the control paste, The paste specimens with dimension of 20 mm × 20 mm × 20 mm were prepared according to ISO 679, and then were cured at (20±2)℃ and (60±5)%RH for 3h, 6h, 12h, 1d, 3d, 7d and 28d.

After curing, the samples for TG-DSC and ESEM analysis were taken at a depth of more than 1 mm from the surfaces of the cured specimens, broken into pieces, stored in absolute alcohol for hydration interruption, and dried in vacuum-oven under 40 ℃ until their masses became constant. And the samples for TG-DSC test were ground to powder under 45 μm using a Planetary Micro Mill.

TG-DSC Analysis

For the TG-DSC test, a Netzsch STA 449 C instrument, a simultaneous Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC) system, was used. The samples were heated from room temperature to 1000 °C with a heating rate of 10 °C min^{-1} in a N_2 atmosphere at a flowing rate of 30 mL min^{-1}.

ESEM

The morphologies of pastes were observed by using the environmental scanning electron microscope (ESEM) FEI Quanta 200 FEG. For the analysis, freshly broken surfaces were prepared before observation, and then were observed in the ESEM using a beam voltage of 20 kV and a working distance of around 10 mm. During the observation samples were exposed to the environmental conditions of 5 ℃ and 2.7 Torr.

3 Results and Discussion

3.1 Effects of HEMC on the Formation of Portlandite

The DSC curves of the control paste with no HEMC are shown in Fig. 1. And the DSC curves of the paste with 1% HEMC are shown in Fig. 2. The endothermic peak from 400℃ to 500℃, generally is used with a good accuracy to assess the proportion of portlandite ($Ca(OH)_2$) from the samples through the peak area, from which the enthalpy is calculated, by relating to the weight of the sample. The content evolutions of $Ca(OH)_2$ calculated from TG-DSC curves of pastes are shown in Fig. 3.

When the control paste hydrates for 3h, there is no endothermic peak for hydrates in DSC curve. When the control paste hydrates for 6h, a very small endothermic peak at about 419℃, assigned to $Ca(OH)_2$decomposition, appears in DSC curve, indicating that some $Ca(OH)_2$ have formed in the control paste. And with the hydration time prolonging from 6h to 28d, the endothermic peak of $Ca(OH)_2$ gradually grows (Fig. 1), and the $Ca(OH)_2$ content gradually increases (Fig. 2). It also can be seen that with the hydration time prolonging from 6h to 28d, the peak temperature of the endothermic peak of $Ca(OH)_2$ gradually increases from 419℃ to 450℃ (Fig. 1). It indicates that with the hydration time prolonging, the crystallization degree of $Ca(OH)_2$ gradually increases in the control paste.

From Fig. 2 and Fig. 3, it can be found that before the hydration time of 1d, there is yet no endothermic peak for hydrates in the paste with 1% HEMC, indicating that no hydrates form before 1d. A very small endothermic peak of $Ca(OH)_2$ in the paste with 1% HEMC appears at the hydration time of 3d, and the $Ca(OH)_2$ content is even less than that of the control paste hydrated for 6h. With the hydration time prolonging from 3d to 28d, both the endothermic peak and the content of $Ca(OH)_2$ gradually increase. But at the same hydration time, the content of $Ca(OH)_2$ in the paste with 1% HEMC is definitely less than that of the control paste. For example, the contents of $Ca(OH)_2$ in the C_3S paste modified with 1% HEMC hydrated for 7 d and 28d are about 70% and 87% to that of the control paste, respectively. Moreover, at the hydration time of 7d and 28d, the peak temperatures of the endothermic peak of $Ca(OH)_2$ are similar to that of $Ca(OH)_2$ in the control paste. So it can be concluded that HEMC remarkably retards the formation of $Ca(OH)_2$ within 28d, especially at the early hydration time. But HEMC hardly affects the crystallization degree of $Ca(OH)_2$ after the hydration time of 7d.

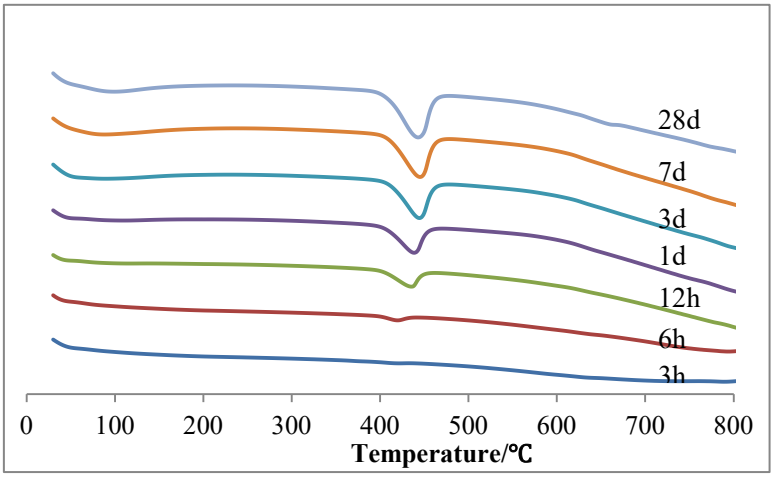


Fig. 1 DSC curves of the control paste with no HEMC hydrated for different time

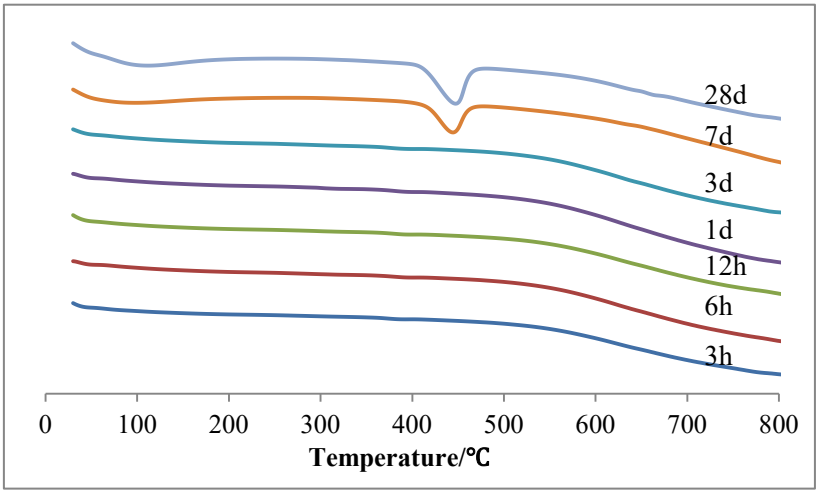


Fig. 2 DSC curves of the paste with 1% HEMC hydrated for different time

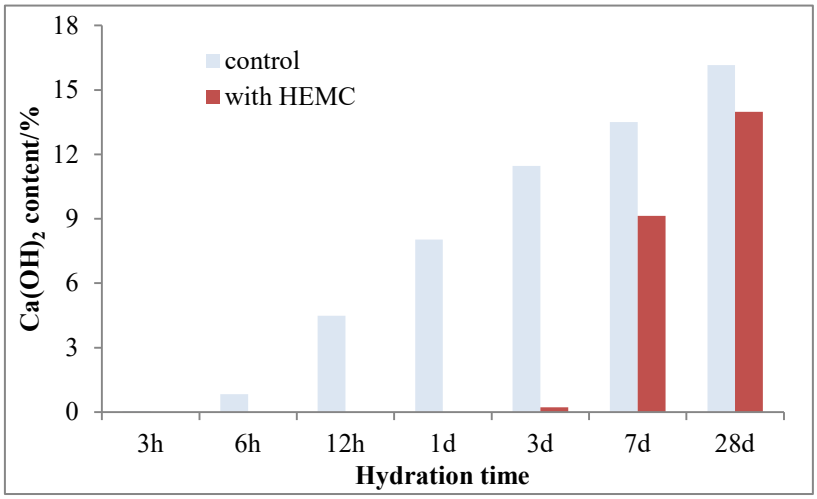


Fig. 3 $Ca(OH)_2$ content of the pastes hydrated for different time

3.2 Effects of HEMC on the Formation of CSH Gels

As is known, the hydration reaction of C_3S can be described as Equation (1) to form CSH gels and $Ca(OH)_2$:

$$3CaO{\cdot}SiO_2 + nH_2O \longrightarrow xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}yH_2O + (3\text{-}x)\ Ca(OH)_2 \quad \text{Equation (1)}$$

The Ca/Si ratio of CSH gel varies appropriately from 1.3 to 2.0, with many factors having influences on it. But generally it can be assumed that the Ca/Si ratio of CSH gel is 1.5, and accordingly the H/Si ratio is 1.0 []. So the content of CSH gels can be calculated from Equation (2) as follows:

$$M_{CSH} = M_{Ca(OH)2} \times 166/111 \quad \text{Equation (2)}$$

The calculated contents of CSH gels from the $Ca(OH)_2$ contents are shown in Fig. 4. In the control paste, CSH gels have formed at the hydration time of 6h, and with the hydration time prolonging, the content of CSH gels increases gradually. However, in the paste with 1% HEMC, CSH gels just form at the hydration time of 3d and have a smaller content. And at the hydration time of 7d and 28d, the contents of CSH gels in the paste with HEMC are still lower than that of the control paste. So it can be concluded that HEMC definitely retards the formation of CSH gels, and decrease the

content of CSH gels. HEMC remarkably retards the hydration of C_3S within 28d, especially at the early hydration time.

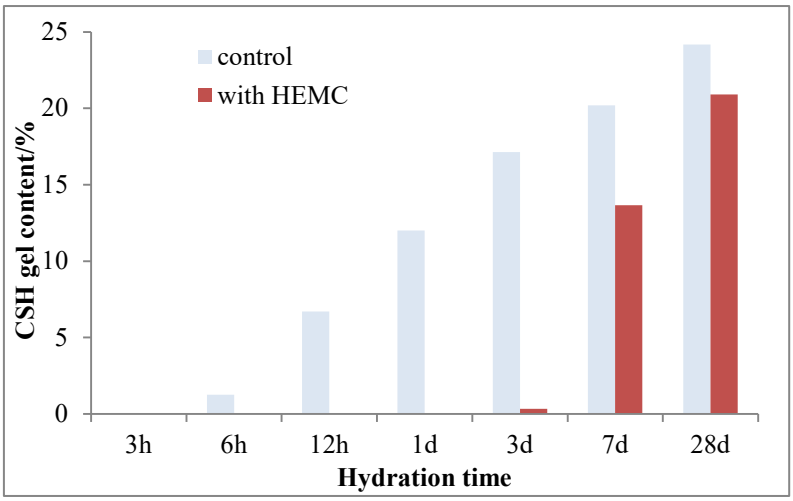


Fig. 4 the calculated CSH gel content of the pastes hydrated for different time

3.3 Effects of HEMC on the Morphology

The morphologies of the control paste and the paste with 1% HEMC hydrated for 1d are shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively. In the control paste hydrated for 1d, many fine fiber-like CSH gels have formed and overlapped each other, and plate-like $Ca(OH)_2$ crystals also have formed (Fig. 5). But the morphology of the paste with 1% HEMC is different to that of the control paste. The C_3S particles are enwrapped by the HEMC solution, with no CSH gels and $Ca(OH)_2$ crystals formed in the paste with 1% HEMC, but very small columnar crystals precipitated on C_3S particles can be found. Moreover, the HEMC films are also observed overlapping the C_3S particles (Fig. 6). So from the morphology observation, it is further confirmed that HEMC remarkably retards the hydration of C_3S, and forms polymer films in the C_3S paste at the early hydration time. And the retardation of HEMC on hydration of C_3S at 1d may be due to its strong adsorption on C_3S particles, which is in agreement with the reference [9].

The morphologies of the control paste and the paste with 1% HEMC hydrated for 28d are shown in Fig. 7 and Fig. 8, respectively. Compared to that at 1d, Many more fiber-like CSH gels have formed, CSH gels grow bigger and overlap each other to form thicker and denser microstructure, with the accompaniment of more $Ca(OH)_2$ crystals in the control paste hydrated for 28d (Fig. 7). In the paste with 1% HEMC hydrated for 28d, many fine fiber-like CSH gels also have formed, which is very similar to that in the control paste at 1d. But the sizes of CSH gels are much smaller than those of CSH gels in the control paste. Additionally, many plate-like $Ca(OH)_2$ crystals also have formed and overlapped each other, while no polymer films are found(Fig. 8). Some references have reported that cellulose ethers can strongly adsorb on $Ca(OH)_2$ crystals [9] and its films bridge between the layered $Ca(OH)_2$ crystals [15]. However, no HEMC particles and films are observed to absorb on $Ca(OH)_2$ crystals or CSH gels at 28d. It can be concluded that HEMC still has retardation on the hydration of C_3S to affect the formation of CSH gels and $Ca(OH)_2$ crystals and the microstructure of the C_3S paste, but its retardation effect weakens with the hydration time prolonging.

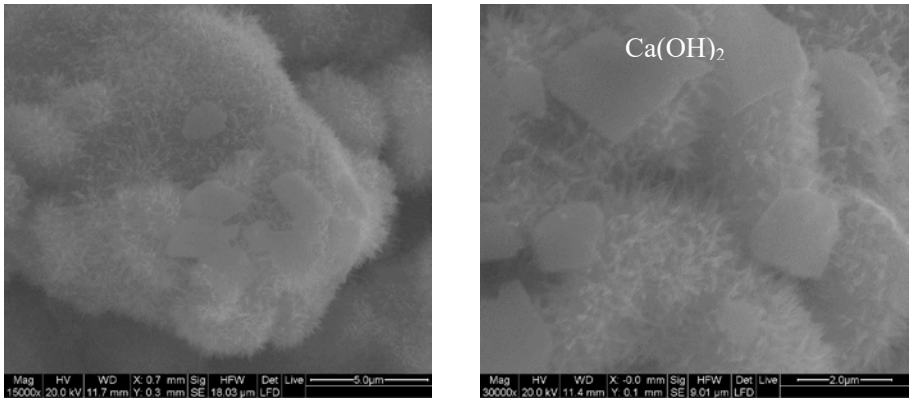


Fig. 5 The morphologies of the control paste hydrated for 1d

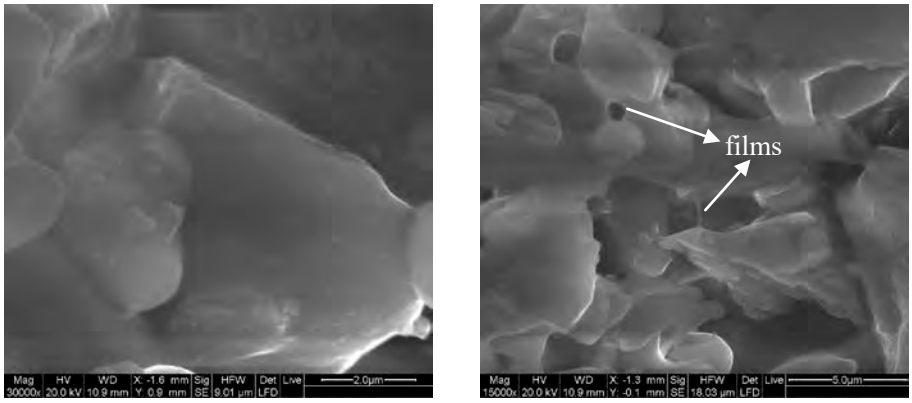


Fig. 6 The morphologies of the paste with 1% HEMC hydrated for 1d

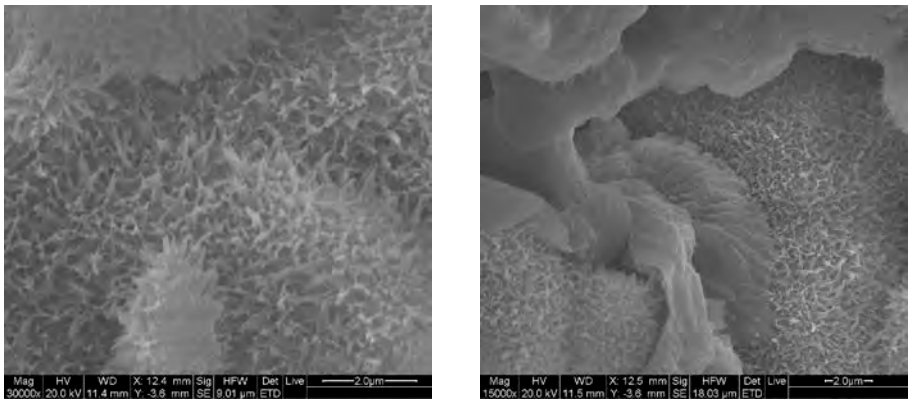


Fig. 7 The morphologies of the control paste hydrated for 28d

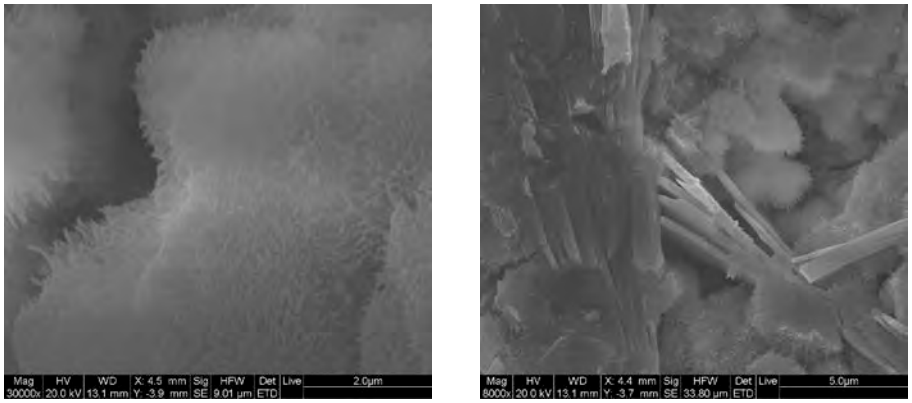


Fig. 8 The morphologies of the paste with 1% HEMC hydrated for 28d

Conclusions

The HEMC deeply delays the hydration of C_3S and the formation of portlandite ($Ca(OH)_2$) and CSH gels, decreases the crystalline and thermal decomposition temperature of $Ca(OH)_2$, and decreases the content of $Ca(OH)_2$ and CSH gels, especially before the hydration time of 3 days. Before 3d, there is no hydrates formation in the C_3S paste with 1% HEMC. The content of $Ca(OH)_2$ at 3d is even less than that of the control C_3S paste with no HEMC at 6h, with lower peak temperature of the endothermic peak. But with the hydration time prolonging, the contents of $Ca(OH)_2$ and CSH gels quickly increases. In the C_3S paste modified with 1% HEMC hydrated for 7 d and 28d, the content of $Ca(OH)_2$ are about 70% and 87% to that of the control paste, respectively. And the peak temperature of the endothermic peak of $Ca(OH)_2$ in the C_3S paste modified with HEMC approaches to that of the control paste, which means the similar crystalline degree of $Ca(OH)_2$. Accordingly after 7 d, the retardation of the HEMC on the hydration of C_3S gradually decreases.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge the financial support of this work by the National Natural Science Fund of China (51102182), the Fund of National Key Technology R&D Programs in the 12th Five-year Plan of China (2012BAJ20B02), the Open Fund of State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures (Wuhan University of Technology) (SYSJJ2013-08) and the Open Fund of Large Apparatus of Tongji University (No.0002014111, No.0002014080).

References

[1] Jenni A, Holzer L, Zurbriggen R, et al. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. Cem Concr Res, 2005, 35(1): 35-50.

[2] Petit J Y, Wirquin E. Evaluation of various cellulose ethers performance in ceramic tile adhesive mortars. Int J Adhes Adhes, 2013, 40, 202-209.

[3] Silaghi L, Rozenberg M, Lascu M. Influence of MHEC and HPC additives on the properties of cement based mortar. Materiale de Constructii (Bucharest), 1999, 4(2): 271-274.

[4] Bülichen D, Kainz J, Plank J. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent. Cem Concr Res, 2012, 42(7): 953-959.

[5] Ciobanu C, Iluc S, Lazau I, et al. Some physico-mechanical properties of dry mortars containing cellulose ethers. Rom J Mater, 2011, 41(1): 30-41.

[6] Patural L, Marchal P, Govin A, et al. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. Cem Concr Res, 2011, 41(1): 46-55.

[7] Betioli A M, Gleize P J P, Silva D A, et al. Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. Cem Concr Res, 2009, 39 (5): 440-445.

[8] Ferraris C F, Martys N S. Relating fresh concrete viscosity measurements from different rheometers. J Res Natl Inst Stan, 2003, 108 (3): 229-234.

[9] Muller I. Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration. Dissertation, University of Karlsruhe, 2006.

[10] Knapen E. Microstructure formation in cement mortars modified with water-soluble polymers. Dissertation, K.U. Leuven, 2007.
[11] Ciobanu C, Lazau I, Pacurariu C. Investigation of the cellulose ethers effect on the Portland cement hydration by thermal analysis. J Therm Anal Calorim, 2013, 112(1): 325-330.
[12] Pourchez J, Peschard A, Grosseau P, et al. HPMC and HEMC influence on cement hydration. Cem Concr Res, 2006, 36(2): 288-294.
[13] Zhang G F, Zhao J B, Wang P M, et al. Effect of HEMC on the early hydration of Portland cement highlighted by isothermal calorimetry. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(3): 1833-1843.
[14] Jenni A, Zurbriggen R, Herwegh M, et al. Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage. Cem Concr Res, 2006, 36(1): 79-90.
[15] Knapen E, Van Gemert D. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. Cem Concr Res, 2009, 39(1): 6–13.

Authors:
Assoc. Prof. Dr. ZHANG Guofang
Master Candidate WEI Mingyue
Prof. Dr. WANG Peiming
Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education of China, Tongji University, 201804 Shanghai, China.

Flohr, A.; Osburg, A.

Der Einfluss von Polymermodifikationen auf das Verformungs- und Bruchverhalten von Beton

1 Einleitung

Die exakte Analyse des Last-Verformungs- und Bruchverhaltens von Beton war und ist Untersuchungsschwerpunkt zahlreicher Forschungsvorhaben. Dabei wurden in umfangreichen Studien [1,2,3] grundlegende Mechanismen und maßgebliche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen identifiziert. Darauf aufbauend wurden Gefügezustandsbereiche in Abhängigkeit von den Verformungseigenschaften definiert und Modelle zur Beschreibung des Last-Verformungs- und Bruchverhaltens unter Druck- oder Zugbelastung abgeleitet [3,4] und dennoch sind viele Aspekte nach wie vor nicht vollständig geklärt.
Wie verschiedene Modifikationen die Frisch- und Festbetoneigenschaften beeinflussen, wird bereits seit mehreren Jahrzehnten untersucht, wobei der Fokus sich dabei maßgeblich nach den entsprechenden Hauptanwendungsgebieten der jeweiligen Betone richtet. Dabei werden zur Erforschung der strukturellen Veränderungen des Betons i. d. R. lediglich Versuche mit monoton steigender Kurzzeitbelastung durchgeführt, wobei festgestellt werden muss, dass auf diese Art und Weise das Last-Verformungs- und Bruchverhalten von Beton nur unzureichend beschrieben werden kann, was insbesondere für modifizierte Betone gilt.
Heutzutage werden polymermodifizierte Betone (PCC) hauptsächlich als Instandsetzungsmaterial verwendet. Aus diesem Grund wurden Eigenschaften, wie Dauerhaftigkeit, Haftverbund und Schwinden [5,6,7,8] sowie die Mikrostruktur der PCC intensiv erforscht [9,10] Darüber hinaus beschäftigen sich einige Forschungsarbeiten mit den Auswirkungen von Polymermodifikationen auf die mechanischen Eigenschaften von Beton jedoch mangelt es bisher an allgemeingültigen Aussagen [11,12,13].

2 Versuchsdurchführung

2.1 Ausgangsmaterialien

Eine niedrige Zementsteinmatrixfestigkeit gewährleistet den Einfluss der Polymere möglichst deutlich hervorzuheben. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchungen ein Portlandzement niedriger Festigkeitsklasse (CEM I 32,5 R) eingesetzt.
Um untersuchen zu können, wie sich die Eigenschaften unterschiedlicher Gesteinskörnungen (GK) und Substitutionsmaterialien auf die Festbetoneigenschaften und damit auf das lastabhängige Verformungs- und Bruchverhalten von Beton auswirken, wurden unterschiedliche GK und Substitutionsmaterialien ausgewählt. Bei den verwendeten GK handelte es sich um zwei ungebrochene GK, die sich aus den Fraktionen 0/2, 2/8 und 8/16 zusammensetzten und eine gebrochene GK der Fraktion 8/16. Die GK unterschieden sich in ihrer Rohdichte und ihrer Porosität. Des Weiteren wurde Gummigranulat als Substitutionsmaterial mit sehr geringem Verformungswiderstand eingesetzt.
Für die Modifizierung der Bindemittelphase der Betone wurden drei Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. Lieferform verwendet: ein redispergierbares Pulver (Polymer 1) und zwei wässrige Dispersionen (Polymere 2 und 3). Bei den Polymeren 1, und 2 handelt es sich um Copolymere auf Basis von Styren und Acrylsäureester und bei Polymer 3 um ein Copolymer auf Basis von Styren, Butadien und Acrylnitril. Bei den gegebenen Verarbeitungs- und Lagerbedingungen (20 °C,

65 % rel. LF) bilden Polymer 1 und 3 Filme in der Struktur des erhärteten Betons. Im Gegensatz dazu bildet Polymer 2 keine Filme unter diesen Bedingungen. Die Polymerpartikel verschmelzen nicht, aber sie haben einen adhäsiven Verbund zur Gesteinskörnung und zur Zementsteinmatrix.
Die verwendeten Polymere verursachen eine Verflüssigung des Betons. So das bei den PCCs der w/z-Wert entsprechend reduziert werden musste, um gleich Frischbeton-konsistenzen zu erzielen. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des Betone

Tab. 1: Zusammensetzung der Betone

		CC p	CC d	CC gg	PCC 1	PCC 2	PCC 3
CEM I 32,5 R	[kg/m³]	340	340	340	340	340	340
Polymer 1	[kg/m³]	-	-	-	34,0	-	-
Polymer 2	[kg/m³]	-	-	-	-	34,0	-
Polymer 3	[kg/m³]	-	-	-	-	-	34,0
Wasser	[kg/m³]	200	200	200	190	160	153
GK (porös)	[kg/m³]	1698	-	1524	1641	1669	1724
GK (dicht)	[kg/m³]	-	1774	-	-	-	-
Gummigranulat	[kg/m³]	-	-	111	-	-	-

2.2 Untersuchungsmethoden

Für die Charakterisierung der Betone wurden die üblichen Frisch- und Festbeton-kennwerte bestimmt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden spezielle Druck- und Zugversuche zur Analyse des Trag- und Verformungsverhaltens durchgeführt. Dabei wurden drei verschiedene Lastregime angewendet. Die Abb. 1-3 zeigen die prinzipiellen Verläufe der Belastungsfunktionen.

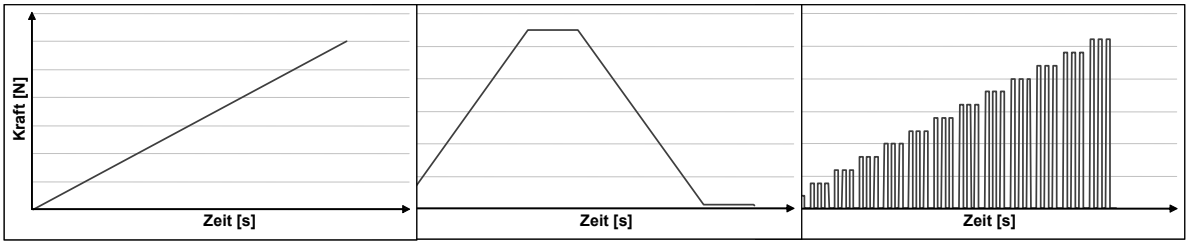


Abb. 1: Lastregime 1 (LR 1) **Abb. 2:** Lastregime 2 (LR 2) **Abb. 3:** Lastregime 3 (LR 3)

Die Druckversuche (Abb. 4) wurden an 28 d alten Betonzylindern (d = 10 cm, h = 30 cm) durchgeführt. Dabei wurden die infolge der Belastung auftretenden Längs- und Querverformungen mittels Dehnmesstreifen erfasst. Zunächst wurden die Proben mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,6 kN/s bis zum Bruch belastet (LR 1). Danach wurden die Betone bis zu 70 % ihrer jeweiligen Druckfestigkeit belastet. Die aufgebrachte Last wurde 180 s gehalten, danach wurde entlastet und weitere 180 s eine Last von 1 kN gehalten (LR 2). Für das LR 2 betrug die Be- und Entlastungs-geschwindigkeit ebenfalls 0,6 kN/s. Bei den Druckversuchen mit mehrfach wiederholter Belastung (LR 3) wurde die Last in Schritten von 20 kN gesteigert. Innerhalb jeder Laststufe wurden die Proben mit drei Lastzyklen beansprucht. Die Be- und Entlastungsgeschwindigkeit wurde mit 5 kN/s festgelegt. Die Haltezeit zwischen den Lastzyklen betrug 180 s, die zwischen den Laststufen jeweils 480 s. Mit dem Probenbruch war das Versuchsende erreicht.

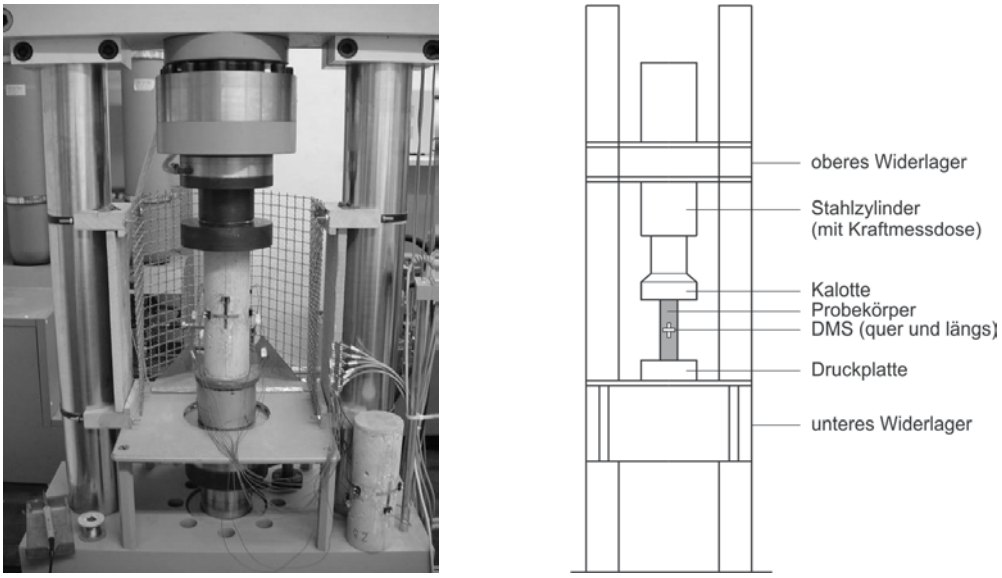


Abb. 4: Belastungseinrichtung und Versuchsaufbau des Druckversuches

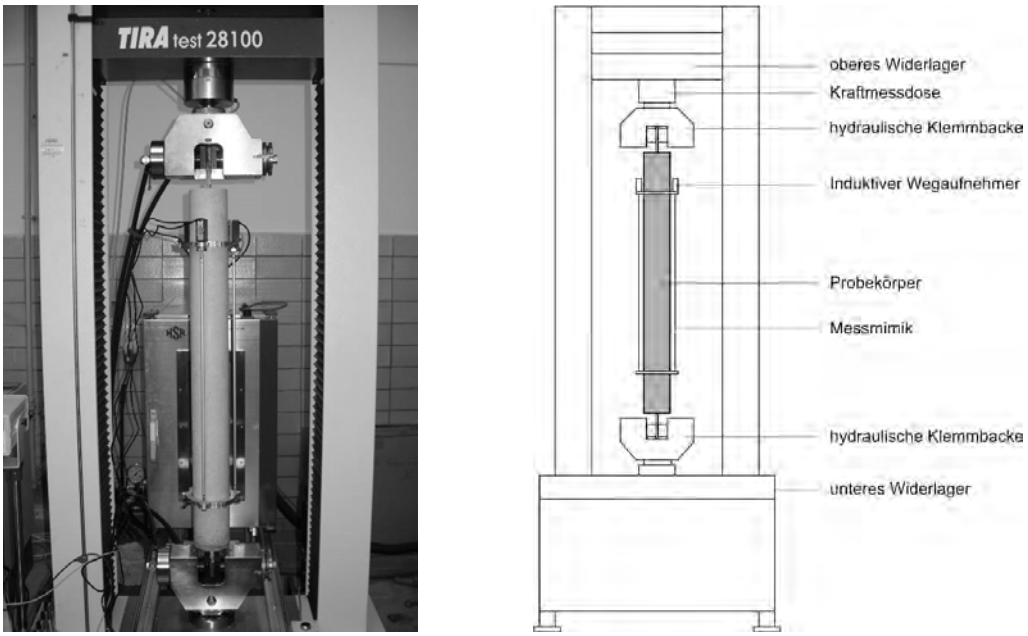


Abb. 5: Belastungseinrichtung und Versuchsaufbau des Zugversuches

Die Zugeversuche wurden ebenfalls an 28 d alten Betonen durchgeführt, wobei die Verformungen mit induktiven Wegaufnehmern aufgezeichnet wurden. Zunächst wurden unbewehrte Bohrkerne (d = 5 cm, h = 15 cm), die aus 15er Würfeln gewonnen wurden, mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,1 kN/s bis zum Bruch belastet (LR 1).
Für die weiteren Versuche wurden Betonzylinder (d = 10 cm, h = 100 cm) mit einer axial angeordneten Stabstahlbewehrung (d = 12 mm) hergestellt. Die Lasteinleitung erfolgte über die Bewehrung, die an den Enden der Probekörper herausragte (Abb. 5). Zuerst wurden Zylinder lastgesteuert bis zum Erreichen einer Zugkraft von 50 kN belastet. Die Maximalzugkraft war für alle Proben gleich. Die Höchstlast wurde wie beim Druckversuch für 180 s gehalten bevor entlastet wurde. Die Be- und Entlastungsgeschwindigkeit betrug dabei 0,1 kN/s. Nach dem Entlastungsvorgang wurde 180 s lang eine Grundlast von 1 kN gehalten und die Rückverformung gemessen (LR 2).

Die Be- und Entlastungsgeschwindigkeit beim Versuch mit mehrfach wiederholter Belastung betrug 0,5 kN/s. Die Laststufen wurden alle 5 kN mit jeweils drei Lastzyklen gewählt. Zwischen den Lastzyklen und den Laststufen wurde die Kraft für 180 s konstant gehalten. Wie beim einfachen Belastungsversuch wurde eine Höchstlast von 50 kN festgelegt. Nach dem Durchlaufen der drei Lastzyklen mit Höchstlast wurde auf das Grundlastniveau entlastet und die Rückverformung über einen Zeitraum von 180 s aufgezeichnet.

3 Ergebnisse

Die Frischbetonkonsistenz wird durch die Variation der GK oder den Einsatz von Substitutionsmaterial bei gleicher Kornform nicht bzw. nur unwesentlich beeinflusst. Der Einfluss der Polymere auf die Frischbetoneigenschaften ist signifikant. Die Polymere wirken, wie bereits in vielen Forschungsarbeiten festgestellt wurde, verflüssigend, was im Rahmen dieser Untersuchungen genutzt wurde, um den w/z-Wert unter Beibehaltung der Konsistenz zu senken.
In Tab. 2 sind die Festbetonkennwerte aufgelistet. Es ist zu sehen, dass die Variation der GK zu keiner Veränderung der Druckfestigkeit führt, da die Matrixfestigkeit der im Rahmen dieser Untersuchungen hergestellten Betone niedriger ist als die der eingesetzten GK. Die Biegezugfestigkeit des Betons mit poröser GK (CC p) ist höher als die des Betons mit dichter GK (CC d) bei ansonsten gleicher Zusammensetzung, was auf den höheren adhäsiven Verbund zwischen porösen Gesteinskörnung und Zementsteinmatrix zurückzuführen ist. Die stat. E-Moduln werden durch die GK maßgeblich beeinflusst. Der Einsatz der dichten GK (CC d) verursacht höhere E-Moduln als die Verwendung der porösen. Die Druckfestigkeit und der E-Modul nehmen beim Einsatz des Gummigranulates (CC gg) aufgrund des geringen Verformungswiderstandes des Substitutionsmaterials drastisch ab. Die Biegezugfestigkeit wird durch die Substitutionsmaterialien nicht so stark verringert, wie der Abfall der Druckfestigkeit vermuten lässt. Die Polymermodifizierung des Betons führt zu einer Abnahme der Roh- und Reindichte, des E-Moduls sowie der Druckfestigkeit. Da die Polymere verflüssigend wirken wurde der w/z-Wert zur Angleichung der Frischbetonkonsistenz reduziert, wodurch die Abnahme der Druckfestigkeit und des E-Moduls kompensiert wurden.

Tab 2: Festbetoneigenschaften

		CC p	CC d	CC gg	PCC 1	PCC 2	PCC 3
Porosität	[%]	11,6	12,4	12,8	11,9	10,7	18,9
Dichte	[g/cm³]	2,28	2,33	2,18	2,23	2,26	2,06
Druckfestigkeit	[N/mm²]	42,4	42,9	26,4	38,4	48,6	33,4
Zugfestigkeit	[N/mm²]	3,0	3,1	2,4	4,7	5,3	4,7
Biegezugfestigkeit	[N/mm²]	5,4	4,4	4,5	6,2	5,8	6,0
Stat. E-Modul	[N/mm²]	23600	30000	19800	20000	22800	21000

Die Betone zeigen deutlich Unterschiede beim lastabhängigen Verformungsverhalten. Die bezogene Volumenänderung (Dilatation) θ (Glg. 1) und die Querdehnzahl ν (Glg. 2) geben Aufschluss über den Grad der Strukturzerstörung des Betons (Abb. 6). Sie können aus den beiden Formänderungsgrößen Längsstauchung ($-\varepsilon_l$) und Querdehnung ε_q bestimmt werden [5].

$$\theta = \Delta V/V = \varepsilon_l + 2\varepsilon_q \quad \text{(Glg. 1)}$$

$$\nu = \varepsilon_q / \varepsilon_l \quad \text{(Glg. 2)}$$

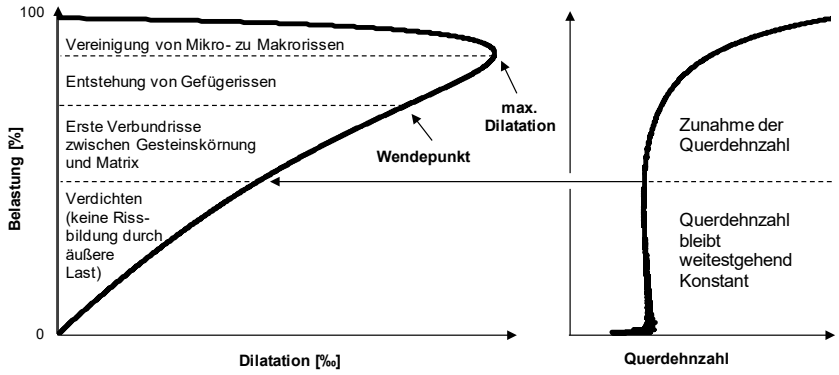


Abb. 6: Dilatation und Querdehnzahl (schematisch) und Einteilung der Gefügezustandsbereiche

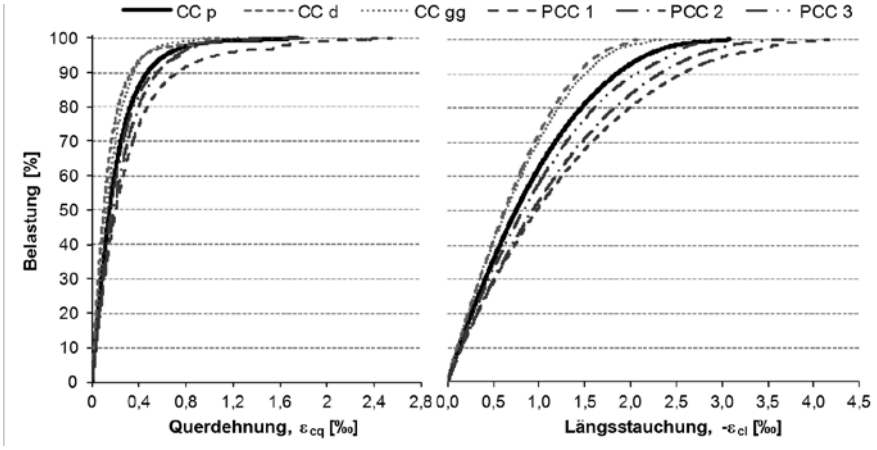


Abb. 7: Querdehnung und Längsstauchung während des Druckversuches t (LR 1)

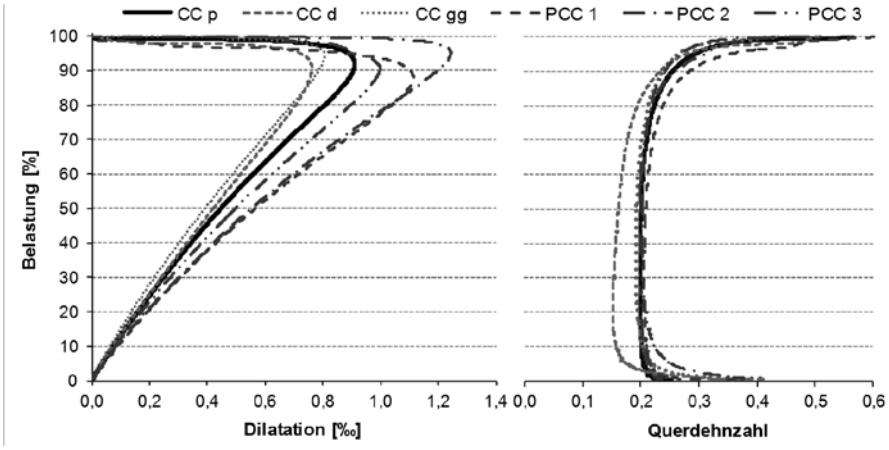


Abb. 8: Dilatation und Querdehnzahl während des Druckversuches (LR 1)

Der Beton mit dichter GK (CC d) erreicht bereits bei einem niedrigeren Belastungsniveau das Stadium, bei dem es zu irreversiblen Veränderungen der Mikrostruktur kommt, als der Beton mit poröser GK (CC p). Die Verformungskapazität von CC p ist größer, weil die poröse GK einen geringeren Verformungswiderstand aufweist als die dichte GK. Die Verwendung von Gummigranulat mit einem hohen Verformungsvermögen führte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht zu gesteigerten Verformungskennwerten beim Beton, da das Material nicht am Lastabtrag beteiligt ist. Irreversiblen Veränderungen der Mikrostruktur werden bei den polymermodifizierten Betonen durch höhere Belastungen verursacht als bei der Referenz (CC p), d. h. die PCC verhalten sich

bei kontinuierlicher Laststeigerung länger quasi-linearelastisch als der unmodifizierte Referenzbeton. Die Polymere im Gefüge wirken wie Mikroelastomerlager und flexibilisieren damit die Struktur. Anhand der Last-Verformungskurven des Druckversuches mit LR 2 (Abb. 9) ist es möglich, die Verformungsanteile der Betone zu berechnen (Tab. 3). Es wurde festgestellt, dass einhergehend mit den niedrigeren E-Moduln die Verformungen der PCC sowohl in Längs- als auch in Querrichtung wesentlich größer sind als bei der Referenz. Die erhöhten plastischen Verformungsanteile der PCC werden durch mikrostrukturelle Gleitebenen hervorgerufen, die sich aufgrund der Polymermodifizierung im Gefüge ausbilden.
Zur überschaubaren Darstellung der Last-Verformungskurven der Betone mit mehrfach wiederholter Belastung (LR 3), wurden im ersten Schritt die Be- und Entlastungsäste der Lastzyklen ausgeblendet und im nächsten Schritt wurden bis auf den Entlastungsast der letzten Laststufe, die Be- und Entlastungsäste der Lasthaltephasen ab dem Schnittpunkt des jeweils ersten Belastungsastes der einzelnen Laststufen ausgeblendet (Abb. 10).

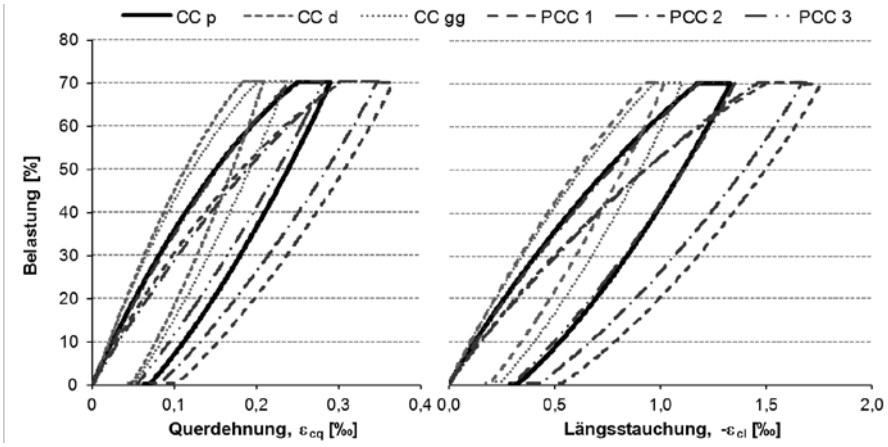


Abb. 9: Querdehnung und Längsstauchung während des Druckversuches (LR 2)

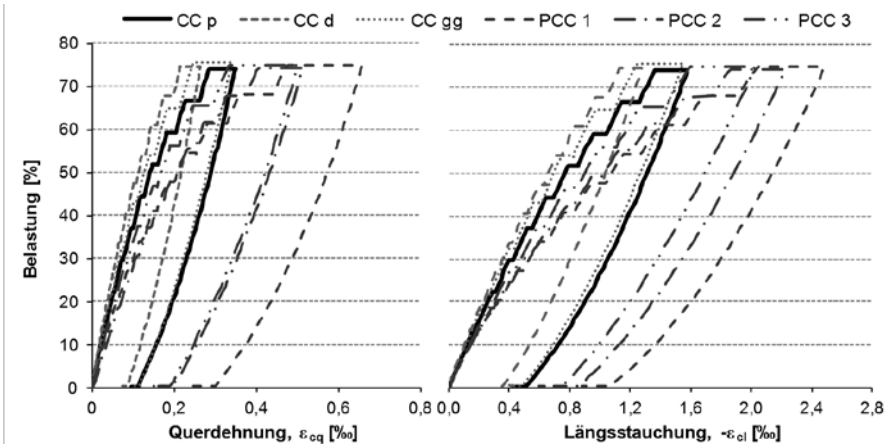


Abb. 10: Querdehnung und Längsstauchung während des Druckversuches (LR 3)

Tab 3: Verformungsanteile der Betone (LR 2)

		CC p	CC d	CC gg	PCC 1	PCC 2	PCC 3
Elast. Verformungen	[‰]	0,79	0,64	0,68	0,95	0,92	0,83
Viskoelast. Verformungen	[‰]	0,25	0,21	0,22	0,34	0,38	0,27
Plast. Verformungen	[‰]	0,29	0,17	0,21	0,47	0,37	0,26
Kriechverformungen	[‰]	0,54	0,38	0,42	0,80	0,74	0,52

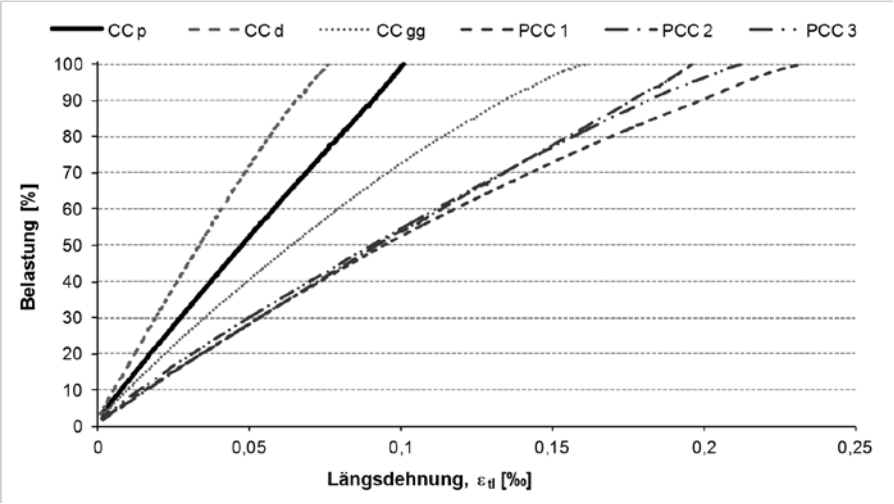


Abb. 11: Belastungs-Verformungsbeziehung bei Zugbeanspruchung (LR 1)

Abb. 11 zeigt die Last-Verformungskurven der unbewehrten Betone bei kontinuierlicher Zugbelastung bis zum Bruch (LR 1). Wie bereits in Tab. 2 dargestellt, sind die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen der PCC deutlich größer als die der unmodifizierten Betone. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine Filmbildung nicht zwingend erforderlich ist, um Kräfte zu übertragen. Folglich können nichtfilmbildende Polymere eine Erhöhung der Zug- und Biegezugfestigkeit verursachen. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die adhäsive Anbindung der Polymere an die einzelnen Bestandteile des Betons. Die Lastverformungskurven der Betone die mit LR 2 belastet wurden (Abb. 12), zeigen dass die PCC größere Verformungen aufweisen als die Referenz (CC p) bei äquivalenter Belastung und dass die Erstrisskräfte generell größer sind.
Zur übersichtlichen Darstellung der Last-Verformungskurven bei mehrfach wiederholter Belastung (LR 3) wurde wie bei den Druckversuchen verfahren (Abb. 13) und festgestellt, dass Die Resttragfähigkeit der PCC bei abgeschlossener Rissbildung aufgrund der größeren Verformungsanteile und der kleineren Verformungswiderstände geringer als beim Referenzbeton ist, obwohl die Rissbildung auf einem höheren Belastungsniveau stattfindet, was auf die höheren Zugfestigkeiten der PCC zurückzuführen ist.

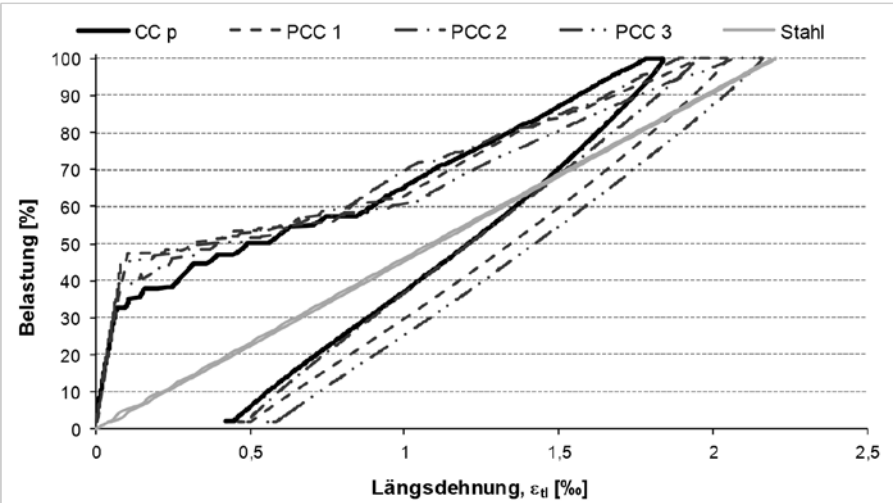


Abb. 12: Belastungs-Verformungsbeziehung bei Zugbeanspruchung (LR 2)

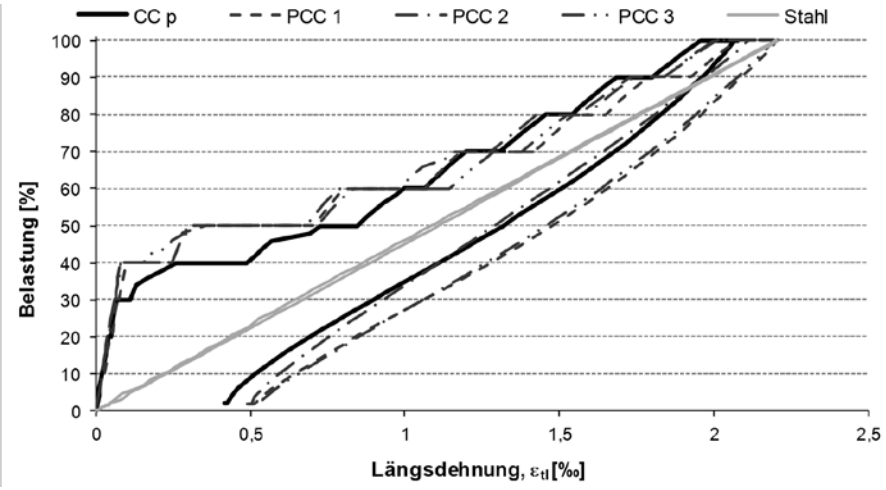


Abb. 13: Belastungs-Verformungsbeziehung bei Zugbeanspruchung (LR 3)

Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Frisch- und Festbetoneigenschaften als auch das Last-Verformungsverhalten modifizierter Betone zu erforschen. Dabei konnten bereits bekannte Forschungsergebnisse bestätigt und neue Erkenntnisse gewonnen werden. Generell verursachen die Polymere im Beton eine Verflüssigung, während andere Modifikationen keinen Einfluss auf die Frischbetoneigenschaften haben. Die Variation der GK, der Einsatz von Substitutionsmaterial und Polymermodifizierungen führen zu signifikanten Veränderungen des Last-Verformungsverhaltens.

Literatur

[1] W. Streit, Zeitabhängige Verformungen von Beton infolge hoher Druckbeanspruchungen, thesis, TU München, 1991

[2] E. Siebel, Verformungsverhalten, Energieaufnahme und Tragfähigkeit von Normal- und Leichtbeton im Kurzzeitdruckversuch, Düsseldorf, Beton Verlag, 1989

[3] E. Schwabach, Verformungs- und Degradationsverhalten von niederzyklisch uniaxial druckbeanspruchtem Beton, thesis, Bauhaus-Universität Weimar, 2005

[4] E. Hampe et al.: Stahlbeton, Teil 1: Grundlagen, Berlin-München, Verlag für Bauwesen GmbH, 1993

[5] Properties and Test Methods for Concrete-polymer Composites: Proceedings of the RILEM TC 113 International Symposium, Oostende, 1995

[6] A. Dimmig, Einflüsse von Polymeren auf die Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel, thesis, Bauhaus-Universität Weimar, 2002

[7] R. N. Swamy,: Durability Properties Concrete Composites with Polymers, 8th International Congress of Polymers in Concrete, Oostende, 1995, S. 21 - 34

[8] K. A. Bode, Untersuchungen zu den kohäsiven und adhäsiven Eigenschaften von PCC, thesis Bauhaus-Universität Weimar, 2008

[9] A. Dimmig-Osburg, New model for the formation of the microstructure of polymer-modified motar, Concrete Plant + Precast Technologie 71, Vol. 10, 2005, S. 26-36

[10] A. Beeldens et al, Integrated model for microsturcture building in polymer cement concrete, 11th International Congress on Polymers in Concrete, Berlin, 2004, S. 1-10

[11] Konietzko, A.: Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC), thesis, TU Braunschweig, 1988, S. 69 - 127

[12] L. Lohaus, S. Anders, Effects of polymer modification on the mechanical and fracture properties of high and ultra-high strength concrete, 11th ICPIC, Berlin, 2004, S. 183-190

[13] P. S. Mangat, Creep characteristics of polymer modified concrete under uniaxial compression, 3rd ICPIC, Koriyama, 1982, S. 193 - 208

Abduholiqov, A.A.

THE FUTURE OF USE OF THERMOPLASTIC MATERIALS FOR MODIFICATION OF CONCRETE

Improvement of physicomechanical properties of concrete products directly depends on structure of a concrete matrix. Therefore, hardening of structure, ensuring uniformity and decrease of microcracks and a through time in a matrix has the future. One of ways of modification is hardening of structure by a so-called method of "internal impregnation". This method is rather new and by our estimates by very perspective direction of modification of concrete.

1. Introduction

The most limiting factor of broad use of light concrete (cellular concrete), along with a larger consumption of cement, the low compression strength and contraction which is not allowing to produce the large-size products having low heat conductivity is.
Possibility of industrial and factory manufacture of structural designs from combined concrete and ferroconcrete plates provides high quality of products, year-round production and application of the modern mechanized ways of their manufacture and processing (vibrating, a vibroembossing, steaming and electrowarming up, pumping out), the considerable economy of metal at use of precast concrete, especially in designs with a fittings prestress; the complete mechanization of process of laying of these products which can exclude application of manual skills.
Also other valuable qualities of piece products are revealed: facilitation of repair of combined pavings by replacement of the worn-out plates; year-round use of combined designs of roads in areas with the small period of positive temperatures, i.e. expansion of a road-building season.
Thus, production and application of combined products, and also modification and improvement of physicomechanical and chemical properties is the most actual and rational decision for ground sector of the structural industry.
Modification of simulated structural conglomerates is made for the purpose of improvement of properties of a matrix, i.e. collimating of new merits and decrease of the available technological or materials research shortcomings by it.
It is known that irrespective of structure and processing methods all cement concretes are characterized by existence of the corresponding porosity. The majority of the taken measures for increase of density of concrete various processing methods and due to improvement of structures are not efficient. In this regard, undoubtedly, impregnation looks more preferable.
Internal impregnation of concrete gives a number of advantages. We conducted the pilot studies and physicomechanical and physical and chemical analyses of the concrete impregnated in such a way are made.

2. Experimental Programm
2.1. Raw Materials

As model of treating material sulfur was accepted. It was applied by us due to its number of physical and chemical properties (melting point, unreactiveness, etc.). As it is known sulfur represents mix of its various allotropes which directly depend on temperature at which it is. At 20°C as a part of sulfur except Sα (S_8) there can be some types of allotropic modifications, including S_6, S_8, etc.
Allotropic modification of S_7 is steady up to the temperature of 39°C, at this temperature it is reconstructed in rhombic Sα (S_8) sulfur. At 50°C allotropic modification of S_6 too is completely reconstructed in rhombic Sα sulfur.
Thus, when heating sulfuric concrete approximately to 80°C there is a streamlining of a structural state and practically all sulfur will be transformed to the homogeneous and fullest structure consisting of rhombic Sα sulfur. Besides, at temperature increase to 70-80°C in rhombic Sα sulfur there is a restitution of the defect crystals and intensively the incomplete relaxational processes reducing internal stresses proceed. These structural changes are the main reasons which cause essential increase of durability of sulfuric concrete in the range of temperatures 20-80°C.
At a temperature over 75-80°C the effect of a temperature softening and a gradual recrystallization of rhombic Sα sulfur in prismatic Sβ which possesses the smaller density and durability begins being shown, and at a temperature of 122°C sulfur completely melts.
Thus, the experimental datas allowed to consider with sufficient validity admissible operation of load-bearing frames from sulfuric concrete.

2.2. Experimental Process

For researches exemplars of 10x10x10 sm which were made as follows were used: the sulfur crushed to a specific surface area of 1500-2000 sm^2/g in number of 3, 5, 10, 20, 25, 40% of the mass of cement was added to dry concrete blend, then the formed exemplars were steamed in a steaming chamber at a temperature of 80°C on the mode 3-8-3. Then concrete cubes in forms were located in a drying chamber where at first drying was made at a temperature of 95°C up to the constant weight, and then temperature increased to 130°C for fusion of particles of sulfur in concrete, for its further impregnation. Process of impregnation proceeds 1 hour then forms left in a drying chamber for 3 hours for the uniform cooling and hardening of the melted sulfur, i.e. its transition from liquid state in solid then exemplars were subjected to test which results are given in fig. 1.

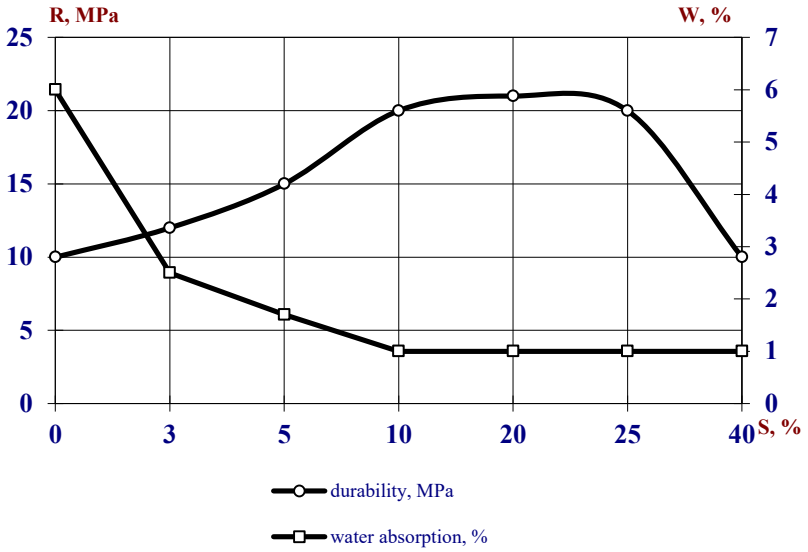


Fig.1: The schedule of dependence of durability of concrete and a vodopogoloshcheniye from amount of treating thermoplastic (sulfur)

Apparently from fig. 1 durability of concrete with the content of treating sulfur from 10 to 25% practically does not change, moreover at increase in amount of sulfur to 35-40% small decrease of durability is observed. It is explained, first of all, by that a certain amount of treating material creates more saturated reinforcing (a grid, a web) from the hardened thermoplastic that theoretically has to increase concrete durability considerably. But on the other hand the sulfur which is the impregnating thermoplastic corking capillaries and micropores does not give the chance to the free transit excessive moisture in places less sated with it, thereby, creating deficiency of hydrate. In this regard it is necessary to create conditions for a set at least of 70% of durability of concrete, it can be reached steaming or the 28th daily concreting in vivo.
Thus, the experimental datas allowed to consider with sufficient validity admissible operation of load-bearing frames from sulfuric concrete.

Tab.1:
Dependence of durability of concrete and vodopogoloshcheniye on amount of treating thermoplastic (sulfur)

№ of structure	Amount of sulfur in concrete, %, %	Concrete durability on compression, MPa	Water absorption, %
reference sample	0	10	6
1	3	13	2,5
2	5	15	2
3	10	20	1
4	20	20	1
5	25	20	1
6	40	10	1

As impregnation was carried out by a special way, first of all it is required to pay attention to behavior of sulfur in concrete and studying of its influence on structurization. For this purpose we carried out a number of physical and chemical analyses for identification of new growths in structure of concrete. But the carried-out

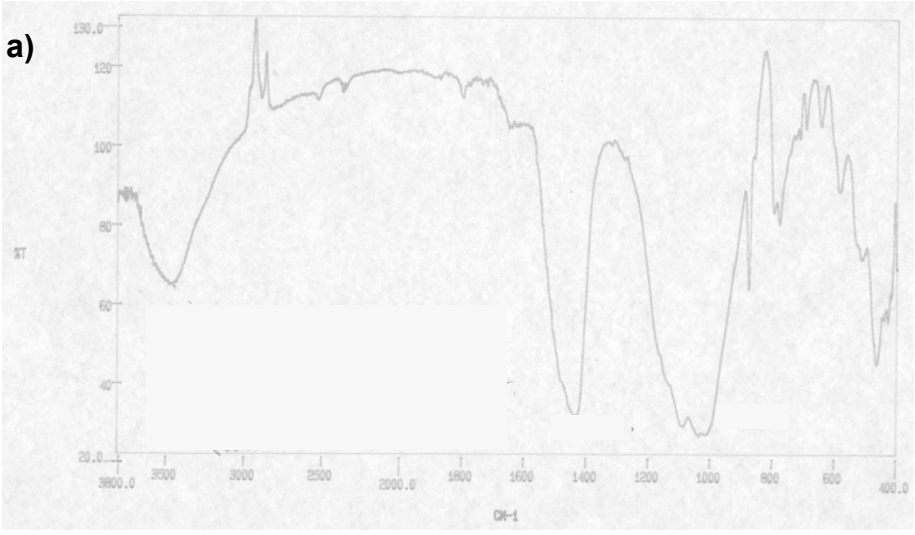
physical and chemical analysis showed that the sulfur impregnated in concrete behaves quite inertly and does not create any new growths with minerals knitting, except for a small amount of a hydrogen sulfide which is easy for liquidating addition in dry powder of sulfur of tonkomoloty limestone shell rock in number of 5-20% of the mass of sulfur.
In general the chemical analysis of concrete with the content of sulfur in various quantity showed that exemplars contain surplus of hydrated H_2O. Possibly thermoplastic clogging up pores and capillaries obstructs traffic of moisture in concrete. From this it is possible to make two assumptions: or impregnation begins too early and hydration takes place in concrete not up to the end, or the stoppering of a time and capillaries favors to further hydration, holding water in concrete, and without giving it will evaporate.

Tab.2:
Result of the quantitative chemical analysis of concrete of the impregnated with sulfur and standard sample

№	Content of substances, %																
	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O	SO_3	S	CO_2	Σ	loss of ignition
ip.	59,90	0,86	2,38	0,39	0,07	8,6	11,2	1,2	2,43	2,23	0,10	2,2	0,69	3,02	4,4	99,76	10,5
r/s	62,83	1,04	1,94	0,35	0,07	8,8	11,76	1,2	2,30	1,93	0,10	1,0	0,34	0,14	5,5	99,92	7,6

As shows the quantitative analysis of tests of concrete (tab. 2) after impregnation obviously the amount of the combined and free water increases (more than twice) at the expense of what the content of CO_2 gas decreases, the quantity of FeO increases but Fe_2O_3 decreases it is explained by oxidation of a quantity of sulfur forming thus connections of SO_3.
For identification of a form of communication of water in crystals of hydrates the infrared spectroscopy was carried out. The IRS analysis showed that in all exemplars impregnated with sulfur approximately identical increase of coefficient of intensity OH is observed. Possibly, it is a consequence of preventing of polimerizirovanny sulfur to evaporation of moisture from a concrete time. For comparison we will submit the chart of IRS of concrete of the impregnated 10% of sulfur and standard sample (fig. 2).

a)



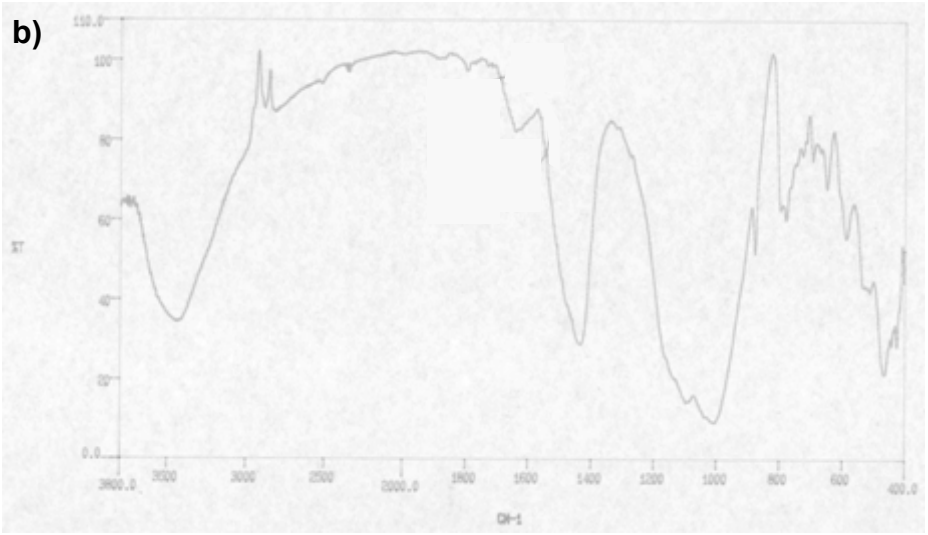
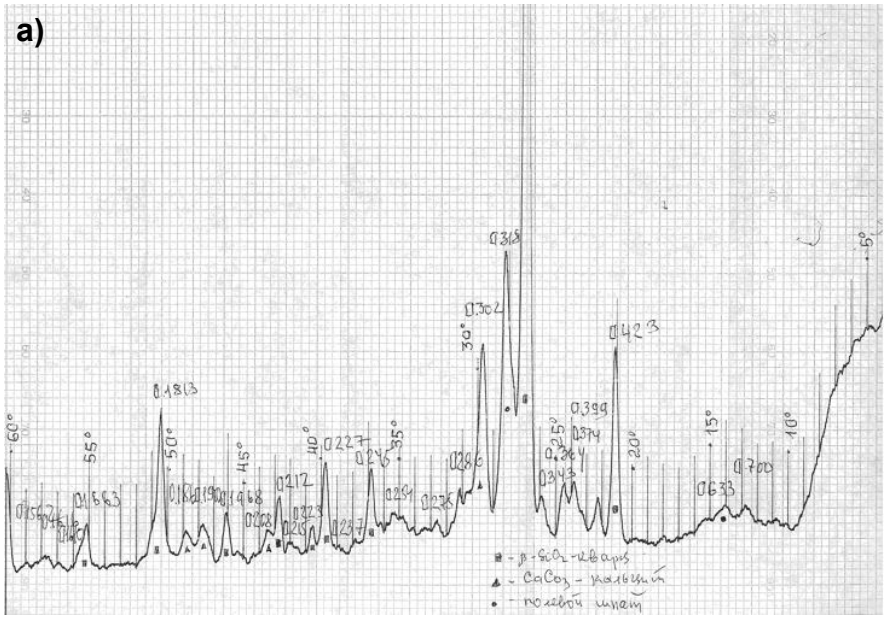


Fig.2: IR the spectrogram of the concrete impregnated 10% of sulfur (and), a standard sample

Radiography analysis of the studied exemplars also shows that internal impregnation by sulfur did not lead to essential change of mineralogical composition of cement (fig. 3), however in some exemplars the low okristallizovannost of a calcite ($CaCO_3$) is observed, and such phenomenon is observed in the exemplars impregnated with a large amount of sulfur (15% and above). Also a dominance of an anortit (SAO Al_2O_3 $2SiO_2$) is observed.



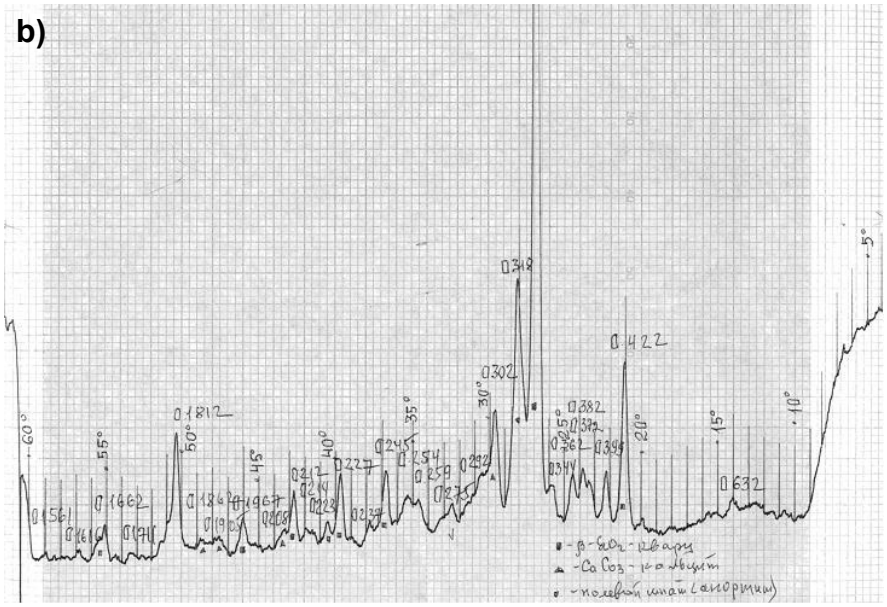


Fig.3: The roentgenogram of the concrete impregnated with sulfur (and), a standard sample

Also the analysis on the content of sulfur of the free, sulphatic and sulphidic is made. It showed that unlike sulfur sulphatic, sulfide sulfur behaves very not steadily and has no particular regularity, being formed, in larger, in smaller quantity. It is explained not by stability of the H_2S gas prevailing in concrete, as influences the quantitative indices of sulfide sulfur. The amount of sulphatic sulfur in all tests is almost identical.

Tab.3:
Results of a chemical analysis on identification of sulfur sulphidic, sulphatic and the partial

№	The content of impregnating sulfur in concrete, %	Sulphatic, SO_3, %	Sulphidic, S, %	Elementary, S, %
1	0	0,45	0,04	0,32
2	1	0,78	0,28	1,30
3	3	0,71	0,20	3,90
4	5	0,79	0,10	5,37
5	7	0,87	0,02	7,10
6	10	0,74	0,88	10,00
7	12	0,78	0,20	12,02
8	15	0,78	0,63	14,43

4. Conclusions

From these researches it is possible to draw the following conclusions:
Internal impregnation increases durability of routine concrete in 2, and when keeping particular technology and more time; impregnation of concrete products has to be made after steaming, or after 28 daily concreting in vivo. It is bound to that concrete has to gain at least 70% of branded durability; impregnation has to be made after preliminary drying of products in vivo or in drying rooms. Besides, considering the technological features of internal impregnation of concrete products developed by us it is possible to claim that data the way is the most profitable and economically efficient, at least, for impregnation of small concrete products (road tiles, балочек, borders, etc.).

5. References

[1] E.U.Qosimov, A.A.Abduholiqov. «Зависимость теплофизических свойств бетонов от физико-механических при модификации их термопластичными расплавами». Scientific works of the international scientific conference «State, problems and tasks for the future of architectural physics». TIAC, Tashkent, 2007. 62-63 pages.
[2] E.U.Qosimov, A.A.Abduholiqov. «Принципиальные механизмы, определяющие количественное воздействие пропитки термопластичными материалами мелкозернистых бетонов». Scientific works of the regional scientific conference «New composite materials and designs», TIAC, Tashkent, 2007. 8-9 pages.
[3] A.A.Abduholiqov. Қурилиш материалларини ишлаб чиқаришда олтингугурт термопластидан фойдаланиш тажрибаси». Scientific magazine. – «Architecture. Construction. Design». TIAC. T.: 2-2012.
[4] E.U.Qosimov, A.A.Abduholiqov. «Олтингугурт термопласти билан ички шимдириш усулида модификацияланган бетон олишнинг назарий асослари ва физик-механик хоссалари». Scientific magazine. – «Architecture. Construction. Design». TIAC. T.: 3-2012.

6. Autors:

Abulqosim Abduholiqov abduholiqov@mail.ru
Tashkent institute
of architecture and constructions
Navoiy str. 13
100011 Tashkent

ZHAO, Q. L.; ZHANG, D.; ZHANG, Y. L.; LIU, C. Q.; Chen, X.

Characterization of Welan Gum and Its Application in Building Materials

Abstract: Welan gum is a type of microbial polysaccharides by fermentation, whose main composition is extracted from Alcaligenes, inexhaustible and able to prevent concrete or mortar from bleeding and segregation, so it could be used as a perfect stabilizer or thicker. In this paper, based on the introduction of welan gum's structure and the production process, experiments on the rheological properties of welan gum, the viscosity comparison between welan gum and other viscosity modifiers, salt resistance, acid and alkali resistance and thermal stability of welan gum were carried out, aiming to better understand the characterization of welan gum in application. At the same time, for the purpose of enhancing the application of environmental biopolymer, based on some practical examples, the applications of welan gum in grouting material, drilling fluid, self-leveling mortar, high flowing concrete were introduced and some applying suggestions were given.
Key words: welan gum; characterization; application; building material

1. Introduction

Welan gum is a microbial biopolymer made from D-glucose by bacteria from the *Alcaligenes species* in an aerobic, submerged fermentation /1/, which is inexhaustible and able to prevent concrete or mortar from bleeding and segregation, so it could be used as a perfect stabilizer or thicker. Since welan gum patent Kang was published in 1982 /2/, welan gum has been one biopolymer of great market potential after xanthan gum and gellan gum. Hebei Xinhe Biochemical Co.,Ltd , China developed welan gum of independent intellectual property in 2006 and applied the related patent /3/, and developed a method to produce wellan gum by using waste molasses or waste glucose mother liquor as raw material /4,5/ in 2008. At present, CP KELCO company and Hebei Henbo Biotechnology Co., Ltd etc. are the main suppliers for welan gum in the world.

2. Structure of welan gum and its preparation and properties

The structure unit of welan gum is a combination of D-glucose, D-glucuronic acid, D-glucose and L-rhamnose, including a side chain, with a repeat unit including either L-rhamnose or L-mannose substituted on C3 of every (1→4)-linked glucose unit /1/. The structure of welan gum is shown in Figure 1.

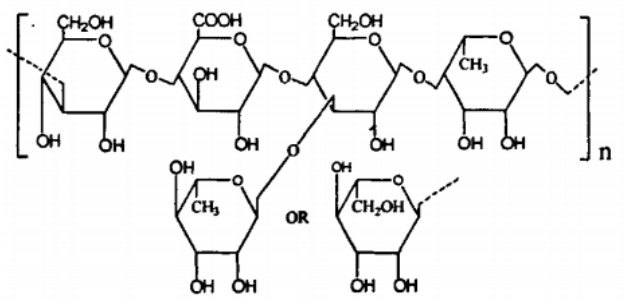


Fig. 1: Structure of welan gum

The welan gum was prepared by the biological fermentation of corn starch, soybean flour and alcohol, the process including fermentation and extraction. Figure 2 is the production process /5/.

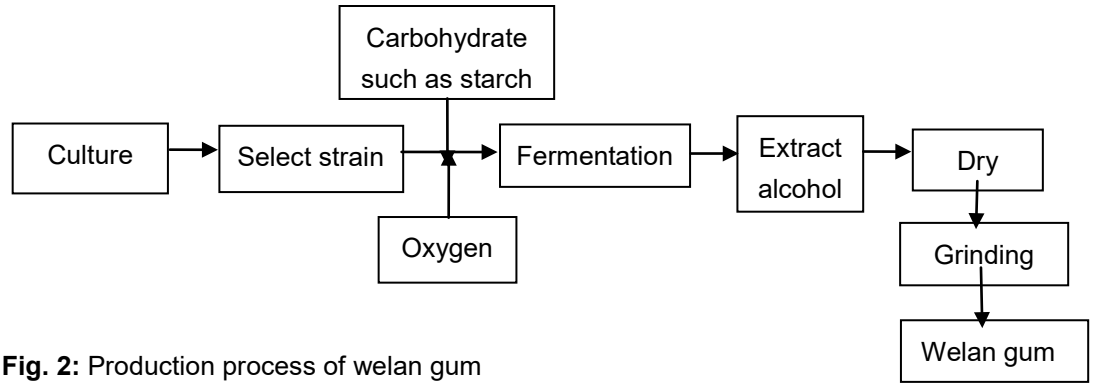


Fig. 2: Production process of welan gum

Compared with polysaccharides of plant and animal, welan gum is less affected by environment, climate, and natural disasters, so the quantity and quality are relatively stable and it has a higher performance price ratio. Owing to its perfect comprehensive properties, welan gum is highlighted among numerous biopolymers. The main characteristics are shown as the follows:

1) Perfect shear-thinning performance

With an increase of shear rate, the viscosity decreases quickly. However, when shear rate decreases, viscosity increases rapidly, so it has a perfect ability to suspend which is the main reason for its application in stabling concrete after stirring /6/. Figure 3 shows the changes of apparent viscosity when shear rate changes with different welan gum concentrations at 25ºC. Judging from Figure 3, wean gum is a typical pseudoplastic fluid, that is, at a constant concentration, the apparent viscosity decreases apparently with an increase of shear rate and at a constant shear rate, apparent viscosity increases with the concentration increases from ω=0.05% to ω=0.5%.

2) Excellent ability to increase viscosity:

It shows high viscosity efficiency even at low concentrations as 0.01%. Based on this, it could effectively prevent concrete from bleeding at a high water cement ratio which is difficult to deal with for other additives. From the comparison between welan gum and other viscosity modifiers showed in Table 1, it could be seen that at the same concentration, apparent viscosity of distilling with 0.5% welan gum is the highest measured by Brookfield Test Machine at $2s^{-1}$ shear rate.

Tab. 1: Viscosity comparison between welan gum and other viscosity modifiers

Liquid type（ω=0.5%）	Apparent viscosity at 25ºC, mPa·s
Welan gum	2733.5
HPMC	393.68
Gellan gum	200.28

3) Fine ability of salt resistance:

The side chain of welan gum could prevent carboxylic group from entering into the double helix structure of welan gum, thus the interaction of cation could affect welan gum little. So welan gum could be relatively stable at a state with alkali metal and alkali earth metal iron, such as Na^{+} and Ca^{2+}. The viscosity changes of different NaCl

concentration with 0.5% aqueous welan gum were studied and shown in Figure 4.

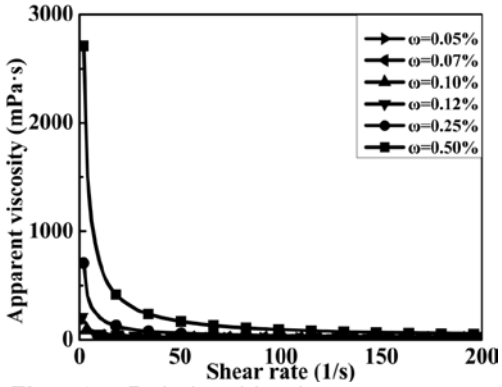


Fig. 3: Relationship between apparent viscosity and shear rate of welan gum water solution at 25ºC

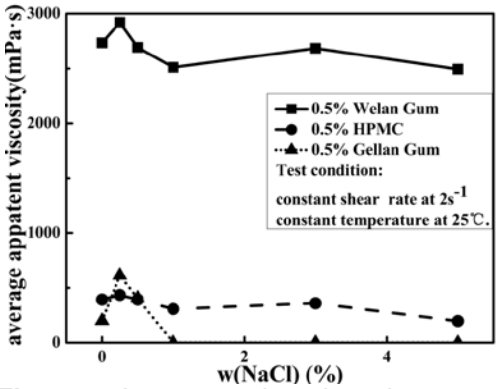


Fig. 4: Apparent viscosity changes of different NaCl concentration with 0.5% admixtures

From Figure 4, when NaCl concentration changed from 0.25% to 5.0%, the apparent viscosity changed little. While the apparent viscosity of gellan gum was decreased to zero only at the NaCl concentration (ω=1%).

4) Fine stability in acid and alkali condition:
The molecule of welan gum is of rigid structure which makes it insensitive to pH changes. This characteristics and its tolerance to high Ca^{2+} concentration make it proper to concrete, mortar, cement grouting and high temperature drilling. Just as Figure 5 shows, when pH changed from 3 to 13, the apparent viscosity with 0.5% welan gum almost kept stable at 25ºC and $2s^{-1}$ shear rate.

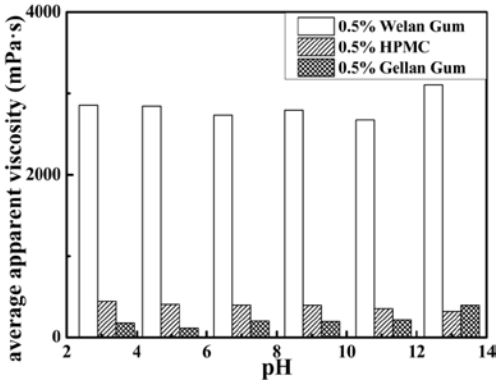


Fig. 5: Apparent viscosity changes in different pH condition with 0.5% admixtures

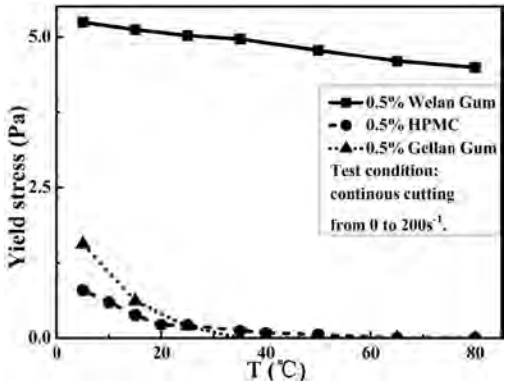


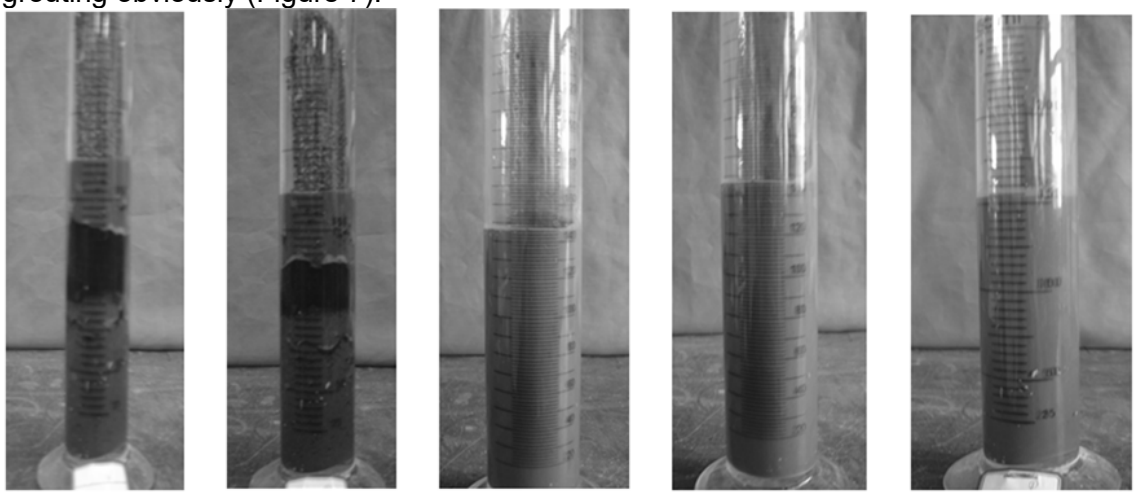
Fig. 6: Yield stress changes of different temperature

5) Excellent thermal stability:
Welan gum could keep stable at a temperature as high as 150ºC, which could affect the viscosity of welan gum little. Apparent viscosity of 0.5% gellan gum tended to be zero at 35ºC and the same viscosity reached at 65ºC for 0.5% HPMC, whereas, welan gum still kept a high viscosity about 2250 mPa·s even at 80ºC. Generally speaking, with the temperature increase, the viscosity of welan gum decreased and completely regained when the temperature decreased, that is, welan gum is able to tolerate high temperature. Curves correlating temperature with yield stress were achieved in Figure 6. It clearly certificated high temperature resistance property of welan gum once again.

6) Able to biodegradation:
Welan gum is a type of biopolymer, able to make biodegradation and be friendly to our environment, furthermore, limitless, so welan gum has increasingly become an important additive to keep concrete homogeneous and assist concrete or dry mixed mortar resistant bleeding or segregation. Due to its properties of unique rheology and perfect water contention ability, it could be applied in the preparation of grouting, drilling, self-leveling mortar, high flowing concrete etc..

3. Application in building materials

1) Application in dry mixed mortar
Judging from rheological characteristics, wean gum is a typical shear thinning liquid of a good ability of water thickening. Based on this, it could be used as thickener or stabilizer in dry mixed mortar to modify viscosity, anti-bleeding, anti-segregation or anti-washout. At the beginning, welan gum was mainly used in dry mixed grouting that Skaggs published in 1994 /7/. In accordance with their studies, grout with welan gum could keep high viscosity in high Ca^{2+} aqueous even at a high temperature. So welan gum could decrease the fluidity of mortar, but it could be modified by superplasticizer. With a constant content of superplasticizer, as the content of welan gum increases, the yield stress, plastic viscosity and apparent viscosity of grout increase; with the increase of the content of superplasticizer, the apparent viscosity decreases obviously at a low shear rate than at a high shear rate because of pseudoplastic. Then, Khayat /8/ and Yahia /9/, Canada researched the application of welan gum in grouting as viscosity modifier and determined a reasonable rheological model by analyzing rheological changes. Khayat /10/ published that, cement based on viscosity modifier such as welan gum could not only modify viscosity, but also could increase the adhesive strength and increase the stability by preventing segregation, thus modifies the homogeneity and increases the strength. Welan gum was normally used together with superplasticizer, so that the grout could gain high fluidity and suspension without segregation. Our research group /11/ have studied the influence of welan gum on the grouting properties, the results showing that welan gum could increase the stability of high water cement ratio grouting obviously (Figure 7).



W/C=2, 0.3% MHPC, bleeding and segragation

W/C=2, 0.3% MHPC +0.3%stabilizer, bleeding and segragation

W/C=2, 0.3% welan gum, no bleeding and no segragation

W/C=2, 0.3% stabilizer, no bleeding and no segragation

W/C=2, 0.3% welan gum +0.3% stabilizer, no bleeding and no segragation

Fig. 7: Comparison between welan gum and other viscosity modifiers in grout bleeding

As Figure 7 shows, the superfine grouting with welan gum was not bleeding even when the water cement ratio was as high as 2, which common market stabilizer and cellulose ether could not gain, even by mixing with stabilizer. Wean gum has two sides to cement grout viscosity. On the one hand, it makes grout viscosity increase by thickening character, on the other hand, it weakens the viscosity's increasing caused by hydration because of its hydration delaying, so decreases grout apparent viscosity and yield stress relatively. In other words, when welan gum content was proper, it affected the strength little; however, when the content was over some certain proper scale, it could affect the concrete strength, especially the early strength.

Welan gum could also be used in self-leveling mortar, which is a tendency in the field. Self-leveling mortar has a perfect workability, such as high fluidity, easiness to pump and ability to self-leveling, so it is easy to construct for that it needs fewer labor force in practical application. However, in the preparation of self-leveling mortar, especially the surface of self-leveling mortar, it is easy to bleed or segregate because of high fluidity, even resulting in the strength decrease. In the micro-biopolymer, welan gum has been confirmed effective to deal with this problem, which could keep mortar homogeneous and prevent bleeding.

At present, cellulose ether has been popularly used as water thicker in other dry-mixed mortar products which could be replaced by welan gum. As the content of welan gum was much low, often 0.1-6‰, so we need to consider measuring system and price ratio together.

2) Application of drilling

During the buildings of oil well and natural gas mine, the temperature of spot can be as high as 250ºC, pressure tons of MPa, length 10 thousands, so the materials for drilling such as drilling fluid, oil well cement and spacer liquid should be special to meet the requirements /1/. Welan gum has a good ability of heat resistance and high temperature resistance, based on which, heat-and-high-pressure-resistant drilling materials could be prepared. Considering the properties of welan gum, the special drilling material could exert a good ability on fluid loss resistance and isolating drilling fluid which other biopolymers could not. Welan gum makes a remarkable development in deep well drilling. As patent published before, the earliest application of welan gum in building was used as spacer liquid published by Spheult in 1986 /12/, the content of welan gum was 25%-60%, after that, Alllen /13/ researched the applications of different welan gum in drilling.

Drilling fluid, also called slurry circulated in well, can cool and lubricate the drill, remove drilling cuttings to surface and separate, offset the pressure, so it could prevent oil, natural gas or other liquid from pouring into well. Since 1980s, polymer drilling liquid has been popularly used because it could decrease the damage resulting from bentonite. In this drilling fluid, viscosity is mainly formed by water thicken polymer, so welan gum is very important additive. Welan gum is often used as viscosity modifier and liquid loss reducer, which is because of that drilling liquid should be overweight to achieve a certain density to overcome the high pressure by self-weight and fix sidewall during drilling, and in this condition, drilling liquid would lose water quickly without liquid loss reducer, then form a grouting that could not be pumped. In this process, the liquid loss could be carried out in micropore of several micrometers. In order to avoid this state, drilling liquid needs to form a liquid mud cake could not be permeated in after first injection /1/. Now welan gum is popularly used to reduce liquid loss and form a thin and impermeable mud

cake. Till now, we could not completely know the importance of welan gum in well building, but we know it is impossible to exploit well without this biopolymer.

In the process of drilling, casing should be firmly connected with strata which is the main function of oil cement. Considering all the requirements, oil cement should be of low consistency, proper setting time, good suspension and pumping ability, good penetration and corrosion resistance, and stablility. Among them, setting time is the most important. In practical application, cement retarder is always based on lignosulfonate, and welan gum could be benefitial to retarding, too. As the borehole temperature increases, cement retarder and welan gum could keep setting time for several hours which could ensure grouting time of 4-6 hours. The slurry should be condensed quickly after grouting and achieve a high strength, and at the same time, similar to drilling liquid, the grouting process is under the high pressure from porous rock. So the controlling of oil cement liquid loss is as important as of drilling liquid, but the requirement of water contention ability is lower than that of drilling liquid /1/.

Spacer liquid is another important liquid in drilling, mainly to avoid slurry pollution, condense and thicken drilling liquid as well as carry out oil film of mud cake and looser, so it could improve the consolidation of cement slurry on sidewalls. At the beginning, spacer liquid was composed of dispersant and grinding materials such as quartz grains; however, it could result in serious gas channeling effect, thus mud cake and dirt were bypassed, so it could not worked efficiently (shown as Figure 8, Left). Nowadays, a modified spacer liquid has been developed with welan gum, which is easier to grout at a high shear rate and could achieve a high viscosity at a low shear rate based on the shear thinning property of welan gum. When the spacer liquid is pumped into pipeline in laminar, it is proved to be efficient to push mud and clear borehole. A simple sketch of shear thinning spacer liquid clearing borehole was shown at Figure 8 (Right). Judging from Figure 8, a proper spacer liquid is important to well drilling, or, a firm cement wall could not be gained, resulting in some safety problems, even well being abandoned /1/.

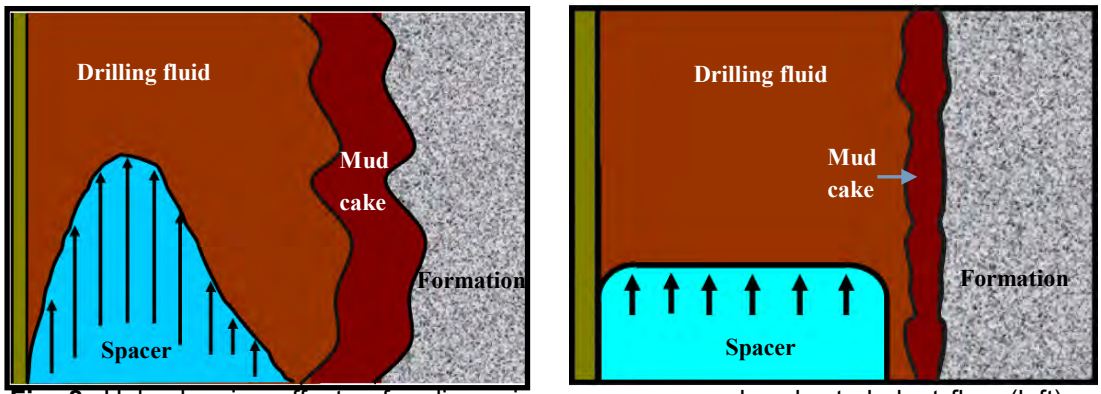


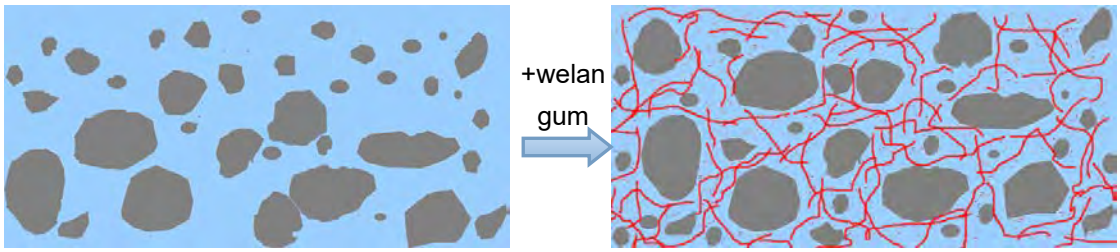
Fig. 8: Hole-cleaning effects of a dispersive spacer pumped under turbulent flow (left) and a shear-thinning spacer pumped under plug flow (right) /1/

3) Application in high flowing concrete

Cement and concrete are very important building materials. Welan gum could also be applied in this field to prevent bleeding and segregation. However, welan gum dissolves slowly, which may cause agglomeration in practice. Rakitsky et al /15/ developed a modified welan gum, which could increase viscosity quickly in water. Published in his patent in 1991, welan gum could be mixed with other additives at first, such as air entrainment agent, antirust additive, accelerator or superplasticizer, then be added into

the prepared cement and water, after that a slurry or concrete of good workability is obtained. For the modified welan gum, it could dissolve instantly and achieve a high viscosity in a short time, so it could meet the requirement of construction, only stirring 60-120s at a low shear rate. However, Hibino /16/ published that welan gum could prevent concrete segregation but affect the concrete's early strength. Even so, the dispersant with welan gum is also the most popular additive in high flowing concrete. Lachemi /17,18/ published in 2004, that new viscosity modifier with welan gum or 3 other different polysaccharides mixed with superplasticizer could be applied in compacting concrete, and it has proved to be better in workability and mechanical property than the market selling ones. Besides, welan gum content is very low, only 0.05%, and the cost could be lowered at the same time. Recently, León-Martínez /19/ published the properties of compacting concrete with welan gum or other biopolymer.

In general, welan gum acts with cement slurry to form a kind of stable slurry, can avoid cement bleeding or concrete segregation and improve concrete workability. Welan gum belonging to polymer, the molecular weight is relatively high, when gels are dissolved in water, so it could prevent cement particle deposition and free water precipitation which ensures cement slurry of a good stability. Figure 9 shows the mechanism of welan gum in concrete.



(a) Without welan gum, aggregate (gray color) deposed in gravity, concrete segregated, and cement slurry moved to surface at the same time, then concrete bled.

(b)Welan gum added (red color), cement viscosity increased, aggregate deposing hindered, concrete kept homogeneity and good workability.

Fig. 9: the Mechanism of welan gum in concrete

Many other researchers also published that welan gum could affect concrete's early strength. Our research group /20/ also studied how welan gum affects ettringite nucleation and grows in C_3A-gypsum system. It was published that welan gum adsorbed C_3A on surface first, hindered [AlO_2^-] passing into solution, and delayed AFt formation and cement mineral phase hydration, too. Besides, welan gum would enter into "ettringite precursor" - ettringite gelling before nucleation, keep the gelling state, then delay AFt formation and growth. A brighter future of welan gum needs to dissolve this problem first.

4) Application in additive production

At present, most additives of concrete are liquid, because that liquid is easier to be mixed. Dial and Skaggs /21-24/ studied how liquid welan gum be mixed with other additives to modify additive property and has published many patents. The main focus of them is perfect suspension with welan gum and superplasticizer, among which, superplasticizer includes naphthene, sulfonation melamine, modified lignosulfonate, derivative or the mixture of them. The product developed by them was produced by wet grinding and grains controlled between 3μm and 500μm, which could be widely applied in cement concrete and well drilling. Some high performance stabilizer market also

introduces welan gum.

Plank /25/ also studied competitive adsorption between AMPS 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid and welan gum, which was published that, the adsorption was determined mainly by anionic charge density and anchor group adhesive quality of which AMPS was much lower than welan gum, though welan gum anionic charge density was lower, its calcium binding capability of anchor groups was much stronger, resulting in a adsorption decrease of AMPS. Based on this theory, the adaption of welan gum with other additive should be considered in practice. Furthermore, Manfred /29/ has produced liquid dispersant for cementitious materials, which hasproved to be efficient to modify rheological property and workability.

4. Conclusion

1) Welan gum has a good property in rheology, viscosity increase, salt resistance, acid/alkali stability and thermal stability. In addition, it is able to be biodegradation. Considering this, it is a sustainable and potential biopolymer additive.

2) In view of the properties of welan gum, grouting fields, self-leveling mortar, drilling liquid, high flowing concrete were suggested to use this kind of biopolymer as much as possible. It could not only prevent mortar bleeding or concrete segregation but also contain proper water and modify workability. At proper content, it affects the strength little, but when the content is high, similar to other polysaccharides, it would affect the strength, especially the early strength.

3) Welan gum is a good stabilizer, segregation reducer and thickener. So it is necessary to make a research on the hydration mechanism of welan gum with cement, and it is imperative to develop a modified welan gum that could be easily measured and affect the strength little.

Acknowledgment

We are gratefully acknowledged the financial support from the National Natural Science Foundation named A Research on the Slow-Releasing Regulation of Welan Gum and Its Influence Mechanism on Cement Hydration, No.51202173.

References

/1/ J Plank. *Applications of Biopolymers in Construction Engineering.* In: A. Steinbüchel editors. Biopolymers. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 29-95

/2/ K S Kang, T V Veeder. *Heteropolysaccharide S-130*, US Patent: US 4342866, 1982

/3/ Yu Zhang, Guopei Zhang. *Method for Preparing a Welan Gum*. China: CN200610012511.0, 2006

/4/ Yu Zhang, Guopei Zhang, Cha Zhang, Shaohua Zhang. *Method for Producing Welan Gum by Using Waste Molasses or Waste Glucose Liquor as Raw Material*. China: CN200810054688.6, 2008

/5/ Hebei henbo Biotechnology Co.,Ltd. *Internal Data of Hebei Henbo Biotechnology Co.,Ltd*, 2013.

/6/ Qinglin Zhao, Tao He, Fangyuan Tao, et al. *Rheological Properties of High Performance Grouts with Welan Gum*. The 7th National High Performance Concrete Conference. Shenyang, 2010: 263-270

/7/ C B Skaggs, W G Rakitsky, S F Withaker. *Applications of Rheological Modifiers and*

Superplasticizers in Cementitious Systems. American Concrete Institute. 1994, 148: 191-207.
/8/ K H Khayat, A Yahia. *Effect of Welan Gum High-Range Water Reducer Combinations on Rheology of Cement Grout.* ACI Materials Journal. 1997, 94 (5): 365-372
/9/ A Yahia, K H Khayat. *Analytical Models for Estimating Yield Stress of High-Performance Pseudoplastic Grout.* Cement and Concrete Research. 2001, 31(5): 731-738
/10/ K. H. Khayat. *Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials-an Overview.* Cement and Concrete Composites. 1998, (20):171-188
/11/ Tao He. *Research on Preparation of Different Water Cement Ratio Cement Grouting Materials and Its Properties.* Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011
/12/ J M Spheult, E L Grebe. *Spacer Fluid, US Patent*: US 4717488, 1986
/13/ F L Allen, G H Best, T A Lindroth. *Welan Gum in Cement Compositions*, European Patent: EP 0290198 A1, 1988
/14/ Qinglin Zhao, Beixing Li. *Ecological Dry-Mixed Mortar*. Beijing: Chemical Industry Press. 2012
/15/ W G Rakitsky, D D Richey. *Rapidly Hydrating Welan Gum*, US Patent: US 5175277 A, 1991
/16/ M Hibino. *Effect of Viscosity Enhancing Agent on Self-compactability of Fresh Concrete*. In: Proceedings of 6th CANMET/ACI International Conference. Nice/France, 2000: 305-320
/17/ M Lachemia, K M A Hossaina, V Lambrosa, P C Nkinamubanzib, N Bouzoubaa. *Performance of New Viscosity Modifying Admixtures in Enhancing the Rheological Properties of Cement Paste.* Cement and Concrete Research, 2004(34): 185–193
/18/ M Lachemia, K M A Hossaina, V Lambrosa, P C Nkinamubanzib, N Bouzoubaa. *Self-consolidating Concrete Incorporating New Viscosity Modifying Admixtures.* Cement and Concrete Research, 2004(34): 917–926
/19/ F.M. León-Martínez, P.F. de J. Cano-Barrita, L. Lagunez-Rivera, L. Medina-Torres. *Study of Nopal Mucilage and Marine Brown Algae Extract as Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement Based Materials.* Construction and Building Materials, 2014(53):190–202
/20/ L Ma, Q L Zhao, C K Yao, M K Zhou. *Impact of Welan Gum on Tricalcium Aluminate-Gypsum Hydration.* Materials Characterization. 2012, 62(1): 88-95
/21/ H D Dial, C B Skaggs, W G Rakitsky. *Stable Suspension of Hydrocolloids*, US Patent: US 6221152 B1, 2001
/22/ H D Dial, W G Rakitsky, C B Skaggs. *Stable Suspension of Hydrocolloids and Superplasticizer*, US Patent: US 6106603 A, 1998
/23/ B Skaggs, H Dial, W Rakitsky. *Stable Suspension of Hydrocolloids and Superplasticizer,* US Patent: US 6106603 A, 2000
/24/ B Skaggs, H Dial, W Rakitsky. *Stable Suspension of Hydrocolloids and Superplasticizer*, US Patent: US 6309455 B1, 2001
/25/ J Plank, N R Lummer, F Dugonjić-Bilić. *Competitive Adsorption between an AMPS-Based Fluid Loss Polymer and Welan Gum Biopolymer in Oil Well Cement*. Journal of Applied Polymer Science. 2010, 116(5): 2913-2919
/26/ A Manfred, S Willi. *Verfahren Zur Herstellung Eines Flüssigen Zusatzmittel*, European Patent: WO2000006516 A1, 1998

Autors:

Prof. Dr. –Ing. ZHAO, Qinglin zhaoqinglin@whut.edu.cn
ZHANG, Dan
ZHANG, Yulin
LIU, Ciqi
CHEN, Xiao
School of Material Science and Engineering,
Wuhan University of Technology;
State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures
430070, Wuhan, PR China

Özkan, H., Reinhardt, H.-W., Mielich, O.

Erste Prüfergebnisse zum Kriechverhalten von AKR-geschädigtem Beton

1. Einleitung

Beton, der durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) geschädigt ist, wird in vielen Fällen weiter genutzt und dabei langdauernd belastet. Zur Berechnung der Resttragfähigkeit und der Verformung von AKR-geschädigten Bauwerken werden Kenntnisse über die Festigkeitswerte, den Elastizitätsmodul und das Kriechen benötigt. Der Schwerpunkt der meisten Untersuchungen [1] liegt auf den Schadensmechanismen, der auftretenden Dehnung, der Rissbildung und den abnehmenden Kurzzeitfestigkeiten. Außerdem wurden in den allermeisten Fällen die untersuchten Betone nicht mit langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen hergestellt. Das derzeit in Stuttgart durchgeführte Forschungsvorhaben stellt sich zum Ziel, das Kriechverhalten von Betonen mit langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen zu untersuchen.
Im vorliegenden Beitrag werden die ersten Prüfergebnisse AKR-geschädigter Betone hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Kriechverhaltens vorgestellt.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Im Rahmen dieser Studie wurden vier verschiedene Gesteinskörnungen (gebrochene Grauwacke aus dem Unterharz, gebrochener Kies des Oberrheins, gebrochener Quarzporphyr aus dem Halleschen Porphyrkomplex und gebrochener Quarzporphyr aus dem Schwarzwald) für die Betonherstellung verwendet. Die Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnungen wurde mit dem Schnellprüfverfahren und dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung bei 40 °C nach Alkali-Richtlinie [2] beurteilt. Gemäß der Alkali-Richtlinie wurde der gebrochene Kies des Oberrheins (OR), die gebrochene Grauwacke (GW) und der gebrochene Quarzporphyr in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S und der Quarzporphyr aus dem Schwarzwald (QP(SW)) in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-S eingestuft.

2.2. Betonzusammensetzung

Für die Betonherstellung wurde als Prüfzement ein CEM I 32,5 R gemäß DIN EN 197-1 [3] verwendet, der durch die Zugabe von K_2SO_4 zum Zugabewasser des Betons auf ein $Na_2O_{Äqu.}$ von 1,30 M.-% eingestellt wurde. Die Zementmenge beträgt bei allen Betonen 400 kg/m³. Die Betone wurden mit einem w/z-Wert von 0,45 hergestellt. Es wurden 30 Vol.-% der Korngruppe 0/2 mm mit einem inerten Quarzsand, 40 Vol.-% der Korngruppe 2/8 mm und 30 Vol.-% der Korngruppe 8/16 mm der zu untersuchenden Gesteinskörnung für die Betonherstellung eingesetzt. Die Betonzusammensetzung der vier Betonmischungen sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Betonzusammensetzung

Beton Kenn-zeich-nung	Untersuchte Gesteins-körnung	Lagerung	Zement			w/z-Wert	Sieblinie nach DIN 1045	Gesteins-körnungs-anteil
			Art	Menge	Gesamt-alkali-gehalt			
			-	kg/m³	M.-% $Na_2O_{Äqu.}$	-	-	Vol.-%
OR	gebrochener Kies des Oberrheins	40°C Nebelkammer	CEM I 32,5 R	400	1,30	0,45	A/B 16	30 [1] + 70 [2]
GW	gebrochene Grauwacke							
QP	gebrochener Quarzporphyr							
QP(SW)	gebrochener Quarzporphyr aus dem Schwarzwald							

[1] Es werden 30 Vol.-% der Korngruppe 0/2 mm mit einem inerten Quarzsand hergestellt

[2] Es werden 40 Vol.-% der Korngruppe 2/8 mm und 30 Vol.-% der Korngruppe 8/16 mm der zu untersuchenden Gesteinskörnung eingesetzt

2.3. Prüfkörper und Lagerung

Für die Längenänderungsmessung wurden je nach Betonzusammensetzung zwei Zylinder (Ø 15 cm x 30 cm) hergestellt. Würfel mit einer Kantenlänge von 30 cm wurden je nach Betonzusammensetzung für die augenscheinliche Beurteilung hinsichtlich Rissbildung hergestellt. Zusätzlich wurden für die Untersuchungszeitpunkte 28 Tage Lagerung nach DIN EN 12390-2 (Feuchtekammer) und 140, 280 und 560 Tagen Nebelkammerlagerung je drei Würfel (15 x 15 x 15 cm³) zur Bestimmung der Druckfestigkeit, je drei Betonzylinder (Ø 15 cm x 30 cm) zur Bestimmung des statischen Beton-E-Moduls und je vier Betonzylinder (Ø 15 cm x 30 cm) für Druckkriechen und Schwinden hergestellt.

Direkt nach der Herstellung wurden die Betonproben 28 Tage bei ca. 20°C und einer relativen Feuchte von 95% gelagert. Nach 28 Tagen wurden die Betonproben in der Nebelkammer bei (40 ± 2,0)°C für 560 Tage gelagert. Zur Erfassung der Schädigung des Betongefüges wurde während der 560-tägigen Nebelkammerlagerung in regelmäßigen Abständen die Längenänderung an Betonzylindern gemessen. Darüber hinaus wurden die Proben visuell untersucht und die Druckfestigkeit und der statische Elastizitätsmodul bei 28, 140, 280, und 560 Tagen bestimmt.

2.4 Kriechversuche

Die Prüfkörper für die Druckkriechversuche sind Zylinder (Ø 15 cm x 30 cm). Je Parameterkombination sind zwei Prüfkörper vorgesehen. Die Druckkriechversuche wurden an Proben durchgeführt, die 28 Tage nach DIN EN 12390-2 (Feuchtekammer) gelagert bzw. 140 Tage, 280 Tage und 560 Tage in der Nebelkammer vorgelagert waren. Das Druckkriechen wurde mit einer Last die einem Drittel der charakteristischen Zylinderfestigkeit im Alter von 28 Tagen unter Normallagerung entsprach, in einer

Klimakammer mit einer konstanten Temperatur von 23°C und 80% RH untersucht. Dadurch wurde der Temperatureinfluss auf das Druckkriechen eliminiert. Parallel zum Druckkriechen wurde das Schwinden/Quellen an Betonzylindern gleicher Herstellung unter den gleichen Umgebungsbedingungen weiter gemessen, um das Schwindverhalten zu evaluieren. Die Belastungsdauer betrug bei allen Betonen 365 Tage. Die Verformung während des Kriechens wurde in regelmäßigen Abständen mittels Messuhren gemessen. Die Versuchsstände für das Langzeitkriechverhalten wurden am Institut entwickelt und hergestellt. Die Aufbringung der Last erfolgt mit einem hydraulischen Druckzylinder, welcher mit einer hydraulischen Handpumpe zu bedienen ist. Nach Aufbringung der Last wird die Kraft über Tellerfedern aufrechterhalten. Die Kontrolle der aufgebrachten Last erfolgt mit Hilfe von Kraftmessdosen. Ein Bild und die zugehörige Detailzeichnung zum Druckkriechstand sind in Abb. 1 zu sehen.

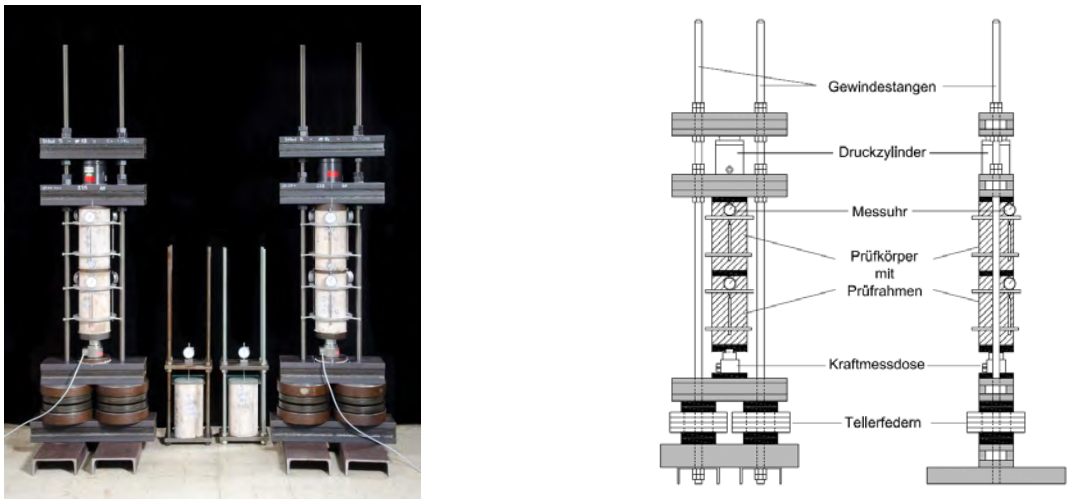


Abb. 1: Versuchsstand Druckkriechen

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser experimentellen Studie zeigen, dass die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) nicht nur das Ausdehnungsverhalten, sondern auch den statischen Elastizitätsmodul sowie das Kriechverhalten beeinflusst.

Alle untersuchten Betone weisen einen Anstieg in der Druckfestigkeit (Tab. 2) auf. Die feucht-warme Umgebung in der Nebelkammer begünstigt diesen Anstieg unabhängig von der AKR. Die ermittelten Druckfestigkeitswerte nach 28-tägiger Normallagerung dienen als Referenzwerte.

Die Druckfestigkeitsentwicklung bei allen Betonen bis auf Betone mit gebrochenem Kies des Oberrheins (OR) nach 140 Tagen Nebelkammerlagerung haben einen ähnlichen Anstieg. Da die Betone mit OR-Gestein nach 140-tägiger Nebelkammerlagerung ihr Reaktionsmaximum erreichen, ist der Anstieg der Druckfestigkeit geringer als bei den anderen Betonen. Die ermittelten Druckfestigkeitswerte bezogen auf die 28-Tage-Festigkeit (in der Klammer) sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2: Druckfestigkeitsentwicklung (MPa)

Gesteinskörnung	Feuchtekammer	Lagerungsdauer in der Nebelkammer in Tagen		
	28 d	140	280	560
OR	52,1 (100)	57,9 (111)	61,5 (118)	65,4 (125)
GW	50,6 (100)	69,2 (137)	71,4 (141)	72,7 (143)
QP	53,4 (100)	69,6 (130)	74,5 (140)	81,5 (153)
QP(SW)	54,5 (100)	72,5 (133)	74,2 (136)	83,8 (154)

Alle Betone mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen zeigen einen Anstieg des statischen E-Moduls. Der statische E-Modul nimmt jedoch mit der Alkali-Kieselsäure-Reaktion ab (Tab. 3). Erst wenn die AKR infolge des Verbrauchs der Alkalien durch die Alkalireaktion und die Auslaugung nicht mehr fortschreiten kann, stellt man einen erneuten Anstieg des statischen E-Moduls fest. Tabelle 3 zeigt die ermittelten statischen E-Modul-Werte bezogen auf den 28-Tages-Wert (in der Klammer).

Tab. 3: Entwicklung des statischen E-Moduls (MPa)

Gesteinskörnung	Feuchtekammer	Lagerungsdauer in der Nebelkammer in Tagen		
	28 d	140	280	560
OR	37702 (100)	15805 (42)	20750 (55)	28934 (77)
GW	40302 (100)	43391 (108)	16440 (41)	25931 (64)
QP	36031 (100)	41078 (114)	41551 (115)	22342 (62)
QP(SW)	31729 (100)	38682 (122)	39543 (125)	40191 (127)

In Abb. 2 sind die Dehnungen an Zylindern der hergestellten Betone bei 40°C-Nebelkammerlagerung über die Lagerungsdauer aufgetragen. Bei Betrachtung der Dehnungskurven ist ersichtlich, dass die Betone, hergestellt mit gebrochenem Kies des Oberrheins (OR), gebrochener Grauwacke (GW) und gebrochenem Quarzporphyr (QP) als alkaliempfindlich eingestuft werden können. Der gebrochene Quarzporphyr aus dem Schwarzwald (QP(SW)) zeigte dagegen keine Hinweise auf den Ablauf einer schädigenden AKR über die 560 Tage Lagerungsdauer in der Nebelkammer.

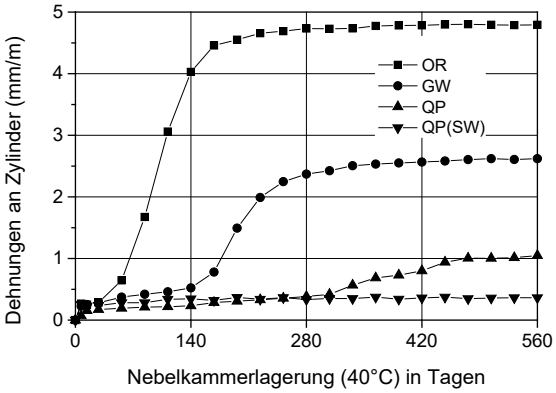


Abb. 2: Dehnungen an Betonzylindern

Die Betone mit alkaliempfindlichen Gesteinen zeigen wie bei den Dehnungsverläufen höhere Kriechverformungen als alkaliunempfindliche Gesteine. Je nach Fortschritt der AKR hat das Druckkriechen einen anderen Verlauf. Die am meisten geschädigten Betonproben (OR und GW) haben höhere Kriechdehnungen als die weniger geschädigten. Bemerkenswert ist jedoch, dass das Druckkriechen nach Abflachen der Dehnungskurven infolge des Verbrauchs der Alkalien durch die Alkalireaktion und die Auslaugung wieder kleiner wird. Ohne die zusätzliche Alkalizufuhr in der Nebelkammer kann die Alkali-Kieselsäure-Reaktion infolge fehlender Alkalien im Beton nicht fortschreiten. Dieser Prozess bewirkt, dass der statische E-Modul erneut ansteigt und die Kriechkurven flacher verlaufen. Dieses Verhalten wird im Folgenden demonstriert.

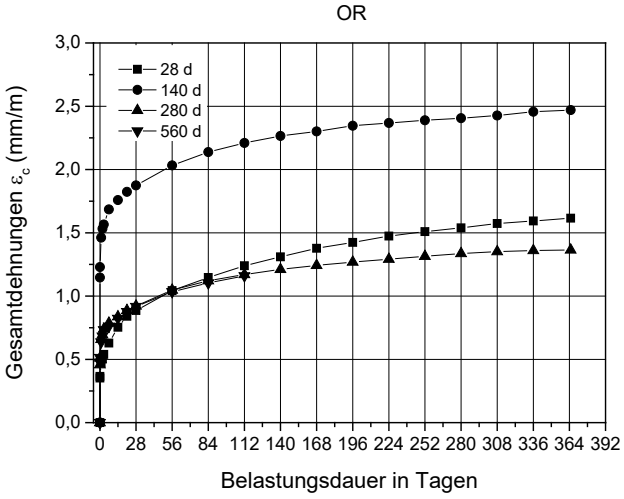


Abb. 3: Gesamtdehnungen der Betone mit gebrochenem Kies des Oberrheins (OR) nach verschiedenen Lagerungszeiten in der Nebelkammer

In Abb. 3 sind die Gesamtdehnungen der hergestellten Betone mit OR-Gestein nach verschiedenen Lagerungszeiten in der Nebelkammer abgebildet. Die Gesamtdehnungen bestehen aus spontanen Dehnungen bei Lastaufbringung, Kriechdehnungen und Schwinddehnungen. Die Betone mit OR-Gestein zeigten die größten Dehnungen in der Nebelkammer. Erwartungsgemäß ist das Kriechverhalten dieser Betone stärker ausgeprägt als der übrigen Betone. Die Dehnungen infolge AKR erreichten bei diesem Beton mit OR-Gestein ihr Maximum nach 140 Tagen (Abb. 2). Daher ist der Verlauf des Druckkriechens der 140 Tage vorgeschädigten Betonproben

höher als der anderen Betone gleicher Körnung. Durch die Alkalireaktion und die Auslaugung der betoneigenen Alkalien findet ab diesem Zeitpunkt keine AKR statt, die Zunahme der Dehnungen kommt zum Stillstand und der statische E-Modul steigt erneut an (Tab. 3). Dadurch sind die Gesamtdehnungen der anderen OR-Betonproben niedriger als der Proben der 140 d Nebelkammerlagerung.

Einen ähnlichen Verlauf erkennt man auch bei den anderen Betonproben mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen GW und QP (Abb. 4 und Abb. 5). Bis zum Erliegen der Reaktion werden die Kriechverformungen immer größer. Die Betone mit GW-Gesteinen erreichen ein maximales Druckkriechen an Betonproben, die 280 Tage in der Nebelkammer vorgelagert waren (Abb. 4).

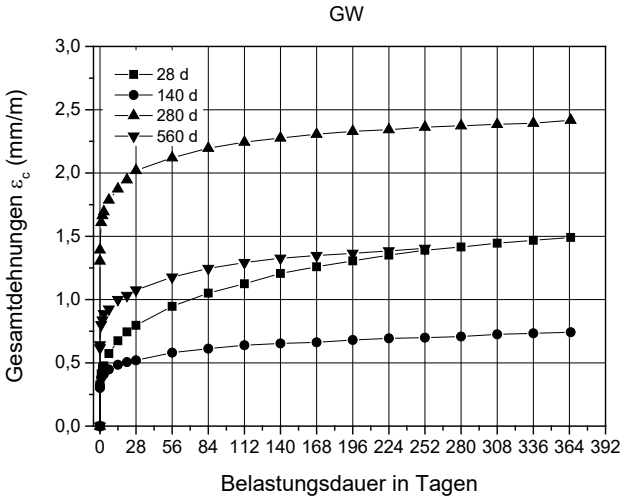


Abb. 4: Gesamtdehnungen der Betone mit gebrochener Grauwacke (GW) nach verschiedenen Lagerungszeiten in der Nebelkammer

Die Betonproben hergestellt mit gebrochenem Quarzporphyr (QP) erreichen die maximalen Verformungen nach ca. 476-tägiger Nebelkammerlagerung (Abb. 2). Daher ist die Kriechverformung bei Betonen mit QP-Gesteinen nach 560-tägiger Nebelkammerlagerung stärker ausgeprägt als bei den übrigen QP-Betonen (Abb. 5).

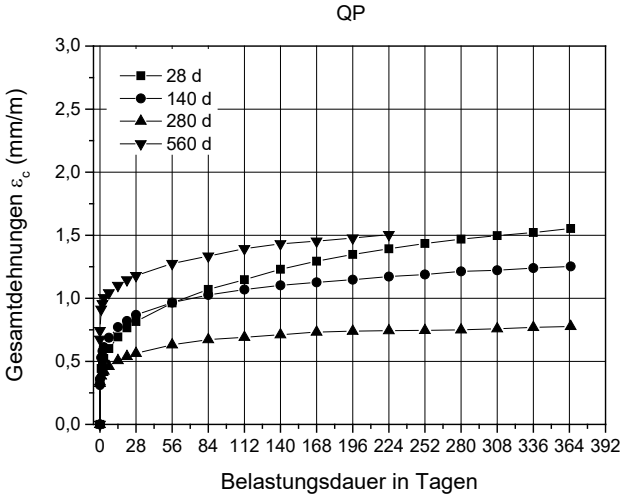


Abb. 5: Gesamtdehnungen der Betone mit gebrochenem Quarzporphyr (QP) nach verschiedenen Lagerungszeiten in der Nebelkammer

Anders als die Betone mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen werden die Kriechdehnungen der Betonproben, hergestellt mit gebrochenem Quarzporphyr aus dem Schwarzwald (QP(SW)), mit der Lagerungszeit in der Nebelkammer immer kleiner (Abb. 6). Diesen abfallenden Kurvenverlauf bestätigen sowohl die stetige Zunahme des statischen E-Moduls (Tab. 3) als auch die ermittelten Zylinderdehnungen (Abb. 2) während der Nebelkammerlagerung. Diese Betone wurden als alkaliunempfindlich eingestuft und zeigten auch nach 560-tägiger Nebelkammerlagerung keine Schäden.

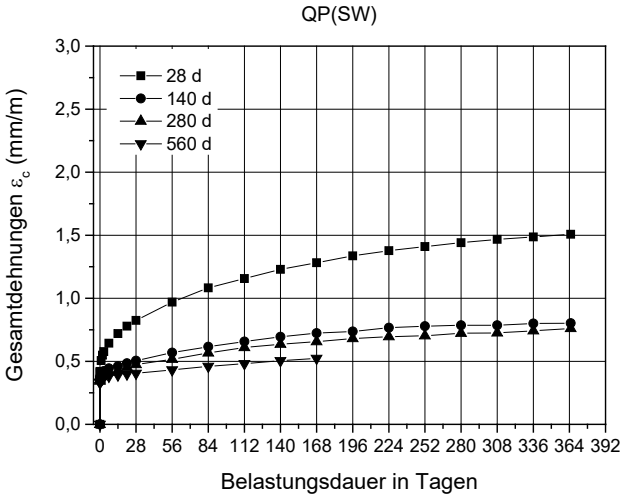


Abb. 6: Gesamtdehnungen der Betone mit gebrochenem Quarzporphyr aus dem Schwarzwald (QP(SW)) nach verschiedenen Lagerungszeiten in der Nebelkammer

4. Zusammenfassung

Es hat sich bei dieser Studie gezeigt, dass der statische E-Modul von der Lagerungsdauer in der Nebelkammer abhängt. Alle die in dieser Studie untersuchten Betone mit langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen weisen einen Anstieg der Druckfestigkeit auf. Daher können bei der Betrachtung der AKR-bedingten Schadensmechanismen Druckfestigkeitsergebnisse falsch interpretiert werden [4].

Die Betone, hergestellt mit gebrochenem Kies des Oberrheins (OR) und gebrochener Grauwacke (GW), zeigten in feucht-warmer Umgebung eine starke Schädigung infolge von AKR. Die geschädigten Betonproben mit diesen Gesteinskörnungen haben einen höheren Kriechverlauf als die weniger/nicht geschädigten Betone.

Die Ergebnisse zeigen die Abhängigkeit zwischen Kriechverformungen, statischen E-Modul bzw. Dehnungen und Druckfestigkeit. Das Druckkriechen korreliert mit dem statischen E-Modul. Wenn der statische E-Modul niedrigerer wird, wird die Kriechverformung höher. Wenn die Dehnungen stark zunehmen, ist das Druckkriechen auch höher.

Bemerkenswert ist jedoch, dass nach dem Verbrauch der betoneigenen Alkalien durch die Alkalireaktion und Auslaugung die Zunahme der Kriechverformungen niedriger wird, und gleichzeitig der statische E-Modul erneut ansteigt.

Literatur

[1] Proceedings der Internationalen Konferenzen seit 1974 „*Alkali-aggregate reaction in concrete*“ (ICAAR), die alle 3 bis 4 Jahre stattfinden, mit jeweils über 1000 Seiten.

[2] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb): *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali Richtlinie)*, Beuth Verlag, Berlin, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Oktober 2013

[3] DIN EN 197 Teil 1: *Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitäts-Kriterien von Normalzement*, Berlin (Beuth) 2011

[4] Mielich, O., Reinhardt, H.W., (2011) *Festigkeitseigenschaften als Beurteilungskriterium bei der Schadensanalyse eines AKR-geschädigten Labor- und Bauwerkbetons*. Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege 17 Nr. 3/4, S. 1-14

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing. Hasan Özkan hasan.oezkan@mpa.uni-stuttgart.de
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 4c

70569 Stuttgart

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Hans-Wolf Reinhardt reinhardt@iwb.uni-stuttgart.de
Universität Stuttgart, Institut für Werkstoffe im Bauwesen
Pfaffenwaldring 4

70569 Stuttgart

Dr.-Ing. Oliver Mielich oliver.mielich@mpa.uni-stuttgart.de
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 4c

70569 Stuttgart

Mielich, O., Reinhardt, H.W., Garrecht, H.,
Giebson, C., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.

Mechanische Betoneigenschaften als weiteres Bewertungskriterium bei AKR-Performance-Prüfungen

1. Einleitung

Speziell für den Schädigungsprozess Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) wurde am FIB in Weimar eine AKR-Performance-Prüfung mittels Klimawechsellagerung entwickelt, welche eine zuverlässige Beurteilung des AKR-Schädigungspotenzials von Betonzusammensetzungen für den Bau von Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen ermöglicht. Dabei dauert ein Zyklus 21 Tage und besteht aus Trocknungsphase, Nebelphase und Frost-Tauwechselphase. Nach bisherigen Erfahrungen mit Untersuchungen an Fahrbahndeckenbetonen sind 8-12 Zyklen erforderlich, um die Dauerhaftigkeit eines Betons hinsichtlich AKR beurteilen zu können. Die Beurteilung des AKR-Schädigungspotenzials von Betonzusammensetzungen erfolgte bisher auf Grundlage der erreichten Dehnungen nach 8 bzw. 12 Zyklen. Anschließend wurden polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen zur Identifizierung von Phasenneubildungen sowie zur Feststellung möglicher Gefügeschäden durchgeführt.

Im Anwendungsbereich der Alkali-Richtlinie wird in [1] national über Festigkeitseigenschaften als Beurteilungskriterium bei der Schadensanalyse eines AKR-geschädigten Labor- und Bauwerkbetons berichtet. International findet zur Bewertung AKR-geschädigter Betone immer wieder der sogenannte „stiffness damage test (SDT)“ Anwendung [2]. Im Gegensatz dazu wird die zeitliche Entwicklung mechanischer Betoneigenschaften bei AKR-Performance-Prüfungen bisher nicht erfasst. Wie wichtig aber die Kenntnis der zeitlichen Entwicklung mechanischer Betoneigenschaften für die Praxis ist zeigt die Tatsache, dass AKR-geschädigte Betone in vielen Fällen weiter genutzt und dabei langandauernd belastet werden. Zur Berechnung der Resttragfähigkeit und der Verformung von AKR-geschädigten Bauwerken werden daher Kenntnisse über die Festigkeitswerte, den Elastizitätsmodul und auch das Kriechen benötigt. Einen neuen Ansatz zur Modellierung der Resttragfähigkeit AKR-geschädigter Betone wurde kürzlich in [3] vorgestellt. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Bestimmung des statischen E-Moduls für eine Charakterisierung des AKR-Schädigungspotenzials deutlich besser geeignet ist als die Druckfestigkeit. Prüfergebnisse zum Kriechverhalten von AKR-geschädigtem Beton werden u.a. in [4, 5] vorgestellt. Die vorgestellten Prüfergebnisse in [5] zeigten eine Abhängigkeit zwischen Kriechverformung, statischem E-Modul bzw. Dehnungen und Druckfestigkeit. Den Einfluss einer Ermüdungsbeanspruchung bzw. Vorschädigung auf den AKR-Schädigungsprozess untersucht derzeit [6]. Die experimentelle Basis bildet dabei die mechanische Vorschädigung (Ermüdung) von Fahrbahndeckenbetonen mit einem erhöhten AKR-Schädigungspotenzial [7].

Aufbauend auf den Untersuchungen in [3] werden in diesem Beitrag die Ergebnisse mechanischer Betoneigenschaften unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen vorgestellt und diskutiert. Dafür wurde an einer Betonzusammensetzung die Wirkung verschiedener alkalihaltiger Enteisungsmittel untersucht.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Ausgangsstoffe

Für die Versuche wurde eine einzige Betonzusammensetzung verwendet. Im Gegensatz zu [3] wurden neben der Einwirkung von Wasser die Enteisungsmittel variiert. In der Variante V1 wurde der Beton unter Einwirkung von Wasser, NaCl-Lösung (0,6 mol/l konzentriert) und doppelt konzentrierter NaCl-Lösung (1,2 mol/l) geprüft. In der Variante V2 wurde der Beton unter Einwirkung von Wasser, KCl-Lösung (0,6 mol/l konzentriert), NaCl-Lösung (0,6 mol/l konzentriert) und Kaliumformiat (0,6 mol/l konzentriert) geprüft. Der für die Betonzusammensetzung verwendete Zement (CEM I 42,5 N) entspricht mit einem Na_2O-Äquivalent von 0,73 M.-% der Anforderung der TL Beton-StB 07 an den Alkaligehalt von CEM I-Zementen (Na_2O-Äquivalent $\bar{}$ 0,80 M.-%) zum Bau von Fahrbahndecken. Als grobe Gesteinskörnung kam ausschließlich eine langsam und spät reagierende, alkaliempfindliche Gesteinskörnung (Splitte der Korngruppen 2/8, 8/16, 16/22) zum Einsatz. Bei einem w/z-Wert von 0,42 wurde mit einem üblichen Luftporenbildner ein Luftgehalt zwischen 4,0 und 5,0 Vol.-% eingestellt. Für die Korngruppe 0/2 mm wurden 28 Vol.-% Sand eingesetzt.

2.2. Herstellung und Versand der Probekörper

Sämtliche für das Untersuchungsprogramm benötigten Prüfkörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 40 cm³ wurden am Finger-Institut (FIB) in Weimar hergestellt und präpariert. Als AKR-Performance-Prüfung kam die FIB-Klimawechsellagerung nach ARS 04/2013 zum Einsatz [8, 9]. Im Anschluss an die FIB-Klimawechsellagerung wurden alle Probekörper bis zum Prüftermin bei 20 °C und 65 % r.F. gelagert. Im Betonalter von 2,9 a (Variante V1) und 2,1 a (Variante V2) wurden die Probekörper in Folie verpackt und gut verklebt von Weimar nach Stuttgart transportiert. In Stuttgart wurden dann die Probekörper für die Bestimmung der Druckfestigkeit und die Ermittlung des statischen E-Moduls vorbereitet. Dort wurde zunächst das Moosgummi entfernt und an den Enden jeweils eine rd. 3,5 cm dicke Scheibe, die die Messzapfen für die Dehnungsmessung enthielt, abgesägt. An dem verbleibendem Reststück wurde dann jeweils ein Probekörper für die Bestimmung der Druckfestigkeit mit den Abmessungen 10 x 10 x 10 cm³ sowie ein Probekörper für die Ermittlung des statischen E-Moduls mit den Abmessungen 10 x 10 x 20 cm³ herausgesägt. Der Prüfkörper für die Druckfestigkeit wurde insofern benötigt, da die zu erwartende Druckfestigkeit Grundlage für die Durchführung der Prüfung zur Ermittlung des statischen E-Moduls ist. Aufgrund der späteren Belastungsrichtung im Druckversuch wurden die Sägeflächen der Probekörper für die Bestimmung der Druckfestigkeit sowie für die Ermittlung des statischen E-Moduls planparallel geschliffen.

2.3. Prüf- und Untersuchungsverfahren

Die Beurteilung des AKR-Schädigungspotenzials der Betone unter Einwirkung von Wasser und unterschiedlichen Enteisungsmitteln erfolgt in diesem Beitrag auf Grundlage der nach 12 Zyklen erreichten Dehnung. Die Bestimmung der Druckfestigkeit und die Ermittlung des statischen E-Moduls erfolgte nach 2,9 a (Variante V1) und 2,1 a (Variante V2) an jeweils drei Probekörpern. Die Ermittlung des statischen E-Moduls erfolgte nach DIN 1048-5. Die Erfassung der Dehnung erfolgte an zwei gegenüberliegenden Messstrecken mit induktiven Messwertaufnehmern über eine Messlänge von 100 mm. Die induktiven Messwertaufnehmer waren an den seitlichen Schalflächen der Prüfkörper angebracht.

3. Ergebnisse

Die Dehnungen der Betone V1 (Abb.1) und V2 (Abb.2) lagen nach 12 Zyklen der FIB-Klimawechsellagerung sowohl unter Einwirkung von Wasser als auch unter Einwirkung der Enteisungsmittel über den Grenzwerten von 0,4 bzw. 0,5 mm/m.

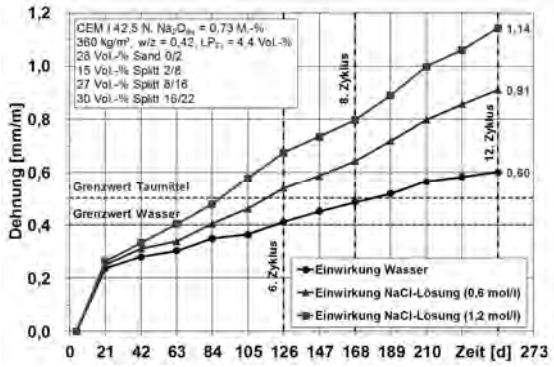


Abb.1: Dehnungsverläufe für den Beton V1 während der FIB-Klimawechsellagerung.

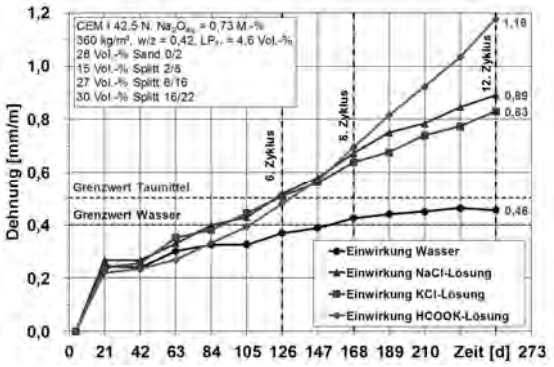


Abb.2: Dehnungsverläufe für den Beton V2 während der FIB-Klimawechsellagerung.

Bei der Variante V1 liegen die Prüfstreuungen der Betone unter Einwirkung der Enteisungsmittel innerhalb der Prüfstreuungen des Betons unter Einwirkung von Wasser. Tendenziell ist aber zu erkennen, dass die Mittelwerte der Druckfestigkeiten unter Einwirkung der Enteisungsmittel NaCl (0,6 mol/l) und NaCl (1,2 mol/l) höher sind als unter Einwirkung von Wasser (Abb.3). Die Variationskoeffizienten liegen in einem Bereich zwischen 1,5 und 3,5 %.

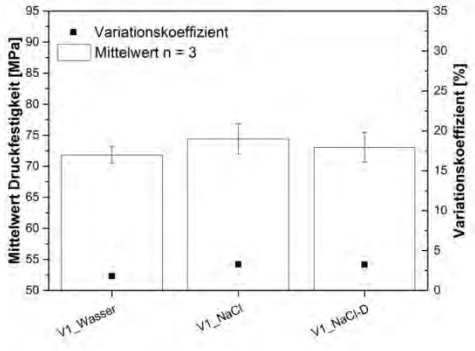


Abb.3: Mittelwert der Druckfestigkeiten sowie Standardabweichungen und Variationskoeffizienten nach der FIB-Klimawechsellagerung bzw. im Alter von 2,9 a für die Variante V1 unter Einwirkung von Wasser und NaCl-Lösung (0,6 bzw. 1,2 mol/l).

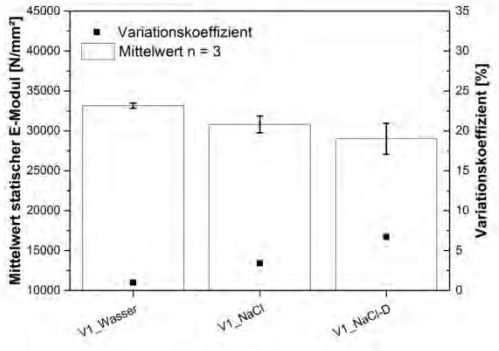


Abb.4: Mittelwert des statischen E-Moduls sowie Standardabweichungen und Variationskoeffizienten nach der FIB-Klimawechsellagerung bzw. im Alter von 2,9 a für die Variante V1 unter Einwirkung von Wasser und NaCl-Lösung (0,6 bzw. 1,2 mol/l).

In Abb.4 liegen die Variationskoeffizienten im Bereich von 1 und 7 %. Es ist zu erkennen, dass die Mittelwerte der statischen E-Moduln unter Einwirkung von NaCl-Lösung (0,6 bzw. 1,2 mol/l) kleiner sind als unter Einwirkung von Wasser und die Prüfstreuungen außerhalb der Prüfstreuungen unter Einwirkung von Wasser liegen.

In Abb.5 ist zu erkennen, dass die Mittelwerte der Druckfestigkeiten unter Einwirkung von KCl-Lösung und NaCl-Lösung größer sind als unter Einwirkung von Wasser. Im Gegensatz dazu ist der Mittelwert der Druckfestigkeit unter Einwirkung der HCOOK-Lösung kleiner als unter Einwirkung von Wasser und deutlich kleiner als unter Einwirkung von KCl-Lösung und NaCl-Lösung. Die Variationskoeffizienten liegen im Bereich zwischen 2,5 % und 5 %.

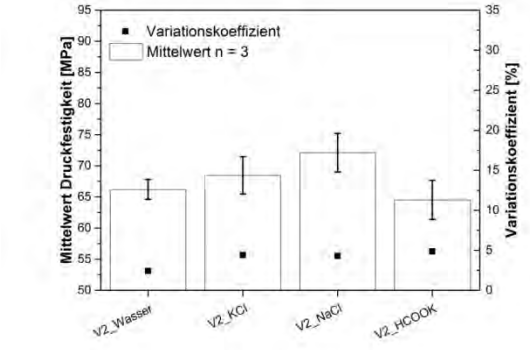


Abb.5: Mittelwert der Druckfestigkeiten sowie Standardabweichungen und Variationskoeffizienten nach der FIB-Klimawechsellagerung bzw. im Alter von 2,1 a für die Variante V2 unter Einwirkung von Wasser, KCl-Lösung (0,6 mol/l), NaCl-Lösung (0,6 mol/l) und HCOOK-Lösung (0,6 mol/l).

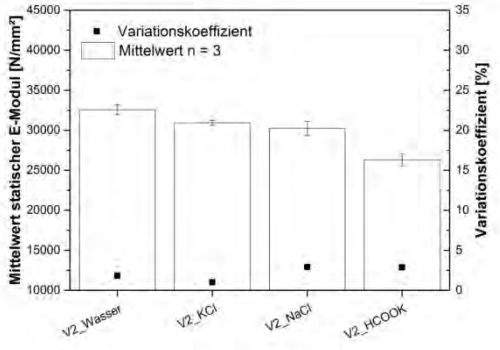


Abb.6: Mittelwert des statischen E-Moduls sowie Standardabweichungen und Variationskoeffizienten nach der FIB-Klimawechsellagerung bzw. im Alter von 2,1 a für die Variante V2 unter Einwirkung von Wasser, KCl-Lösung (0,6 mol/l), NaCl-Lösung (0,6 mol/l) und HCOOK-Lösung (0,6 mol/l).

In Abb.6 liegen die Prüfstreuungen der Mittelwerte der statischen E-Moduln unter Einwirkung von KCl-Lösung bzw. NaCl-Lösung außerhalb der Prüfstreuung unter Einwirkung von Wasser. Die Prüfstreuung unter Einwirkung der HCOOK-Lösung liegt außerhalb aller anderen Prüfstreuungen. Es ist zu erkennen, dass die Mittelwerte der statischen E-Moduln in der Reihenfolge KCl-Lösung, NaCl-Lösung und HCOOK-Lösung im Vergleich zur Einwirkung von Wasser deutlich abnehmen. Die Variationskoeffizienten liegen im Bereich von 1 bis 3 %.

4. Diskussion

Alle in diesem Beitrag bei der Ermittlung der Druckfestigkeit und Bestimmung des statischen E-Moduls erzielten Prüfstreuungen mit Variationskoeffizienten von max. 7 % lagen deutlich unter den im Rahmen für Materialprüfungen an Beton nicht unüblichen 20 % [10].

Beim Eindringen von gelöstem KCl und NaCl in den bereits erhärteten Beton, kommt es nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes in der Porenlösung [11, 12]. Das SiO_2-Löseverhalten wird daher zunächst maßgeblich durch den ursprünglichen, d.h. zementbedingten pH-Wert gesteuert. Untersuchungen in [11] deuten an, dass eine äußere NaCl-Zufuhr das SiO_2-Löseverhalten jedoch auch direkt beeinflussen kann. Im Gegensatz dazu führt die Zufuhr von alkalihaltigen Enteisungsmitteln auf Basis von Alkaliformiaten, wie sie bei Flugbetriebsflächen Anwendung finden, zu einem Anstieg der Löslichkeit von Portlandit [11]. Dadurch werden zusätzliche OH^--Ionen freigesetzt und der pH-Wert in der Porenlosung steigt an. Folglich wird der Angriff auf alkalireaktive Gesteinskörnungen durch die mit zunehmendem pH-Wert ansteigende Löslichkeit von SiO_2 beschleunigt und damit in Kombination mit den zugeführten Alkalien eine AKR begünstigt [11]. Unabhängig vom eigentlichen Mechanismus belegen Versuche in [13], dass in Abhängigkeit vom alkalischen Milieu der Löseangriff auf SiO_2-Modifikationen und andere gesteinsbildende Minerale zu einer Entfestigung des Gesteinskorns und somit zu einem Absinken des E-Moduls der Gesteinskörnung führen kann.

Die Betondruckfestigkeit ist bei der Verwendung von fester, dichter Gesteinskörnung in erster Linie von der Festigkeit des Zementsteins abhängig, welche wiederum vom w/z-Wert und der Zementart bestimmt wird. Im Vergleich dazu wird die Längsverformung beim Druckversuch in erster Linie vom Verformungsvermögen der Gesteinskörnung bestimmt. Dieses Verhalten des Betons unter Beanspruchung ist in der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse von wesentlicher Bedeutung.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen in [3] ist sowohl der Beton unter Einwirkung von Wasser als auch unter Einwirkung der Enteisungsmittel als geschädigt einzustufen. Die Bezugsgröße in Tab.1 und Tab.2 ist die Druckfestigkeit und der statische E-Modul nach 252 Tagen FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von Wasser. Der w/z-Wert und die Zementart wurden für beide Varianten konstant gehalten. Die Steigerung der Druckfestigkeit ist daher unter Einwirkung von KCl- und NaCl-Lösung im Vergleich zur Einwirkung unter Wasser auf einen höheren Hydratationsgrad zurückzuführen. Die Hygroskopizität der KCl- und NaCl-belasteten Probekörpern begünstigt die Nachhydratation bei zyklisch hoher Luftfeuchte während der FIB-Klimawechsellagerung. Ab einer relativen Feuchte von 75 % beginnt NaCl Wasser aus der Luft aufzunehmen, während KCl erst ab 85 %. r.F. Wasser aus der Luft aufnimmt. Das bedeutet, dass im Falle einer Befeuchtung der Wassergehalt in einer NaCl-belasteten Probe bereits ab einer relativen Feuchte von 75 % stark zunimmt bzw. im Falle einer Trocknung erst unterhalb von 75 % r.F. wieder deutlich abnimmt. Dadurch ist auch die höhere Druckfestigkeit der Variante V2 unter Einwirkung von NaCl- zur KCl-Lösung zu erklären.

Im Gegensatz dazu nimmt die Druckfestigkeit unter Einwirkung von Kaliumformiat (HCOOK) ab. Neben der hier stärkeren AKR-bedingten Schädigung, kann es durch die erhöhte Löslichkeit von Portlandit [11] zu einer Veränderung des Porenraums im

erhärtenden Beton kommen. Vor allem in den Übergangszonen zwischen Gesteinskörnern und Betonmatrix, in der sich Portlandit bevorzugt anlagert, kann es zu einer lokalen Erhöhung der Porosität kommen.

Tab.1:
Mittelwert der Druckfestigkeit der Varianten V1 und V2 nach 252 Tagen FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von Wasser und verschiedenen Enteisungsmittel.

	Druckfestigkeit in MPa, (%)				
Beton	Wasser	KCl	NaCl	NaCl-D	HCOOK
Variante V1	71,8 (100)	-	74,4 (104)	73,1 (102)	-
Variante V2	66,2 (100)	68,5 (104)	72,1 (109)	-	64,5 (97)

Unter Einwirkung von gelöstem KCl- und NaCl in den erhärtenden Beton kommt es zu einem Abfall des E-Moduls. Der Abfall des E-Moduls wird dabei in Variante V1 durch die NaCl-Lösung (1,2 mol/l) und in Variante V2 durch die HCOOK-Lösung nochmals deutlich erhöht (Tab.2). Der Abfall des E-Moduls wird maßgeblich durch die AKR-geschädigten Gesteinskörner verursacht. Die Abnahme des E-Moduls der Gesteinskörnung lässt sich neben der AKR-bedingten Rissbildung auch auf eine Entfestigung des Gesteins infolge des Löseangriffs auf dessen Minerale zurückführen [13]. Die mechanischen Eigenschaften einer Gesteinskörnung im Beton sind damit auch von dem die Gesteinskörner umgebenden Milieu abhängig, was die Ergebnisse in [14] bereits bestätigten. Diese Zusammenhänge zeigen, dass der E-Modul des Zementsteins nur sehr wenig beeinflusst wird und die teils deutliche Abnahme der E-Moduln im Fall der AKR-geschädigten Betone maßgeblich auf eine Schädigung der Gesteinskörner zurückzuführen ist.

Tab.2:
Mittelwert des statischen E-Moduls der Varianten V1 und V2 nach 252 Tagen FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von Wasser und verschiedenen Enteisungsmittel.

	statischer E-Modul in N/mm^2, (%)				
Beton	Wasser	KCl	NaCl	NaCl-D	HCOOK
Variante V1	33.145 (100)	-	30.800 (93)	29011 (88)	-
Variante V2	32.563 (100)	30.930 (95)	30.241 (93)	-	26.314 (81)

5. Zusammenfassung

Dieser Beitrag zeigt, welchen Einfluss eine äußere Alkalizufuhr in Form alkalihaltiger Enteisungsmittel auf die mechanischen Betoneigenschaften haben kann. Dabei ist zu beachten, dass für Fahrbahndeckenbetone andere alkalihaltige Enteisungsmittel eingesetzt werden als für Flugbetriebsflächen aus Beton. Die daraus resultierenden AKR-Mechanismen unterscheiden sich in ihrer Wirkung auch auf die mechanischen Betoneigenschaften, Druckfestigkeit und statischer E-Modul, deutlich voneinander. In der Reihenfolge Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Alkaliformiat nimmt die AKR-fördernde Wirkung erheblich zu und mit ihr der statische E-Modul deutlich ab. Dieses Verhalten wurde in diesem Beitrag auch bei Verdoppelung der Konzentration der NaCl-Lösung nachgewiesen. Während die Druckfestigkeit unter Zufuhr von Kaliumformiat als Enteisungsmittel ebenfalls abnimmt, ist der Einfluss der Alkalizufuhr von Kalium- und Natriumchlorid vernachlässigbar. Maßgeblicher Grund für die weniger stark AKR-fördernde Wirkung von Kalium- und Natriumchlorid im Vergleich zu den Alkaliformiaten ist, dass es unter äußerer Zufuhr von Kalium- und Natriumchlorid nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes kommt.

Der Beitrag zeigt auch, dass sich die Probenkörpergeometrie von 10 x 10 x 40 cm^3 besonders gut für die Ermittlung mechanischer Betoneigenschaften im Anschluss an die FIB-Klimawechsellagerung als AKR-Performance-Prüfung eignet. In Verbindung mit den Dehnungskennwerten zeigen die mechanischen Betoneigenschaften, dass die speziellen, von den Enteisungsmitteln ausgelösten Mechanismen in ihrer Wirkung auf die AKR sehr gut erfasst werden.

Zukünftig soll eine breite Datenbasis zur Beurteilung des AKR-Schädigungsgrades von Betonen bei der FIB-Klimawechsellagerung auf der Basis der Bestimmung des statischen E-Moduls angelegt werden. Dabei sollen auch die unterschiedlichen Enteisungsmittel für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen berücksichtigt werden. Ziel ist es, über eine Quantifizierung des AKR-Schädigungsgrades von Betonen anhand eines mechanischen Kennwertes ein weiteres Bewertungskriterium für die AKR-Performance-Prüfung zur Verfügung zu haben. Im nächsten Schritt soll für AKR-geschädigte Bauwerke/Bauteile eine Datenbasis zur Berechnung der Resttragfähigkeit und der Verformung durch die Quantifizierung des Einflusses einer AKR auf Festigkeit, Elastizitätsmodul und Kriechen von Beton aufgebaut werden.

Literatur

[1] Mielich, O.; Reinhardt, H.W.: *Festigkeitseigenschaften als Beurteilungskriterium bei der Schadensanalyse eines AKR-geschädigten Labor- und Bauwerkbetons*, Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege 17 (2011), Nr. 3/4, S. 1-14; ISSN 1864-7251

[2] Sanchez, L.F.M.; Fournier, B.; Jolin, M.; Bastien, J.: *Evaluation of the stiffness damage test (SDT) as a tool for assessing damage in concrete due to ASR: Test loading and output responses for concretes incorporating fine or coarse reactive aggregates,* Cement and Concrete Res. 56 (2014), pp. 213-229

[3] Mielich, O.; Reinhardt, H.W.; Garrecht, H.; Giebson, C.; Seyfarth, K.; Ludwig, H.-M.: *Festigkeits- und Verformungseigenschaften von Beton als Bewertungskriterien von AKR-Performance-Prüfungen*, Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), H.8

[4] Blight, G.E.: *Engineering properties of reinforced concrete damaged by AAR*, Conference Proceedings of the 10th ICAAR. Melbourne, Australia, 1996, pp. 987-994

[5] Özkan, H.; Reinhardt, H.W.; Mielich, O.: *Erste Prüfergebnisse zum Kriechverhalten von AKR-geschädigtem Beton*, 19. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, 16.-18. September 2015 in Weimar

[6] Breitenbücher, R.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkali-Zufuhr - Erste Ergebnisse der DFG Forschergruppe 1498,* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 2

[7] Weise, F.; Wiedmann, A.; Voland, K.; Kotan, E.; Ehrig, K.; Müller, H.S.: *Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbeton,* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 22-33

[8] Stark, J; Freyburg, E.; Seyfarth, K.; Giebson, C.: *AKR-Prüfverfahren zur Beurteilung von Gesteinskörnungen und projektspezifischen Betonen*, beton 56 (2006), H.12, S.574-581

[9] Seyfarth, K.; Giebson, C.; Stark, J.: *AKR-Performance-Prüfung für Fahrbahndecken aus Beton: Erfahrungen aus Labor und Praxis im Vergleich*, 17. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar, Tagungsbericht Band 2 (2009), S.255-260

[10] Brameshuber, W.; Brockmann, T.: *Ringversuch zur Ermittlung des statischen Elastizitätsmoduls von Beton*, beton 53 (2003), H. 6, S. 294-298

[11] Giebson, C.: *Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel*, Dissertation, F.A. Finger- Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, (2013)

[12] Dressler, A.: *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton,* Dissertation, Technische Universität München, München, (2013)

[13] Reinhardt, H.W.; Mielich, O.: *Fracture toughness of alkali-sensitive rocks in alkaline solution*, Int. Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 70 (2014), S.552-558

[14] Mielich, O.: *Beitrag zu den Schädigungsmechanismen in Betonen mit langsam reagierender alkaliempfindlicher Gesteinskörnung*, DAfStb Heft 583, Berlin 2010

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Oliver Mielich — oliver.mielich@mpa.uni-stuttgart.de
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart

Dr.-Ing. Colin Giebson — colin.giebson@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar

Fischer, K.; Urbonas, L.; Heinz, D.

Reaktionsverhalten granitischer Gesteinskörnungen in Beton unter AKR beschleunigenden Bedingungen in Laborprüfverfahren

Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden an Betonfahrbahndecken von Bundesautobahnen in Deutschland wiederholt Schadensfälle durch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) festgestellt. Neben einem erhöhten Eintrag von NaCl aus dem Taumitteleinsatz und einer Zunahme der dynamischen Belastung durch den Schwerverkehr, wird die Verwendung von langsam reagierenden, alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen (sog. slow/late-Gesteine) als wesentlicher Faktor für diese Schäden angesehen. Zur Vermeidung künftiger AKR-Schäden in Betonbauwerken der Feuchtigkeitsklasse WS (z.B. Betonfahrbahnen) wurden zwei standardisierte Beton-Performanceprüfverfahren [1, 2] entwickelt, die gegenwärtig für eine Beurteilung von Gesteinskörnungen als auch von spezifischen Betonrezepturen eingesetzt werden [3]. Typische alkaliempfindliche slow/late-Gesteine, wie Grauwacke und Rhyolith, können mithilfe dieser Prüfverfahren zuverlässig eingestuft werden. Demgegenüber lieferte eine routinemäßige Anwendung von Performance-Prüfungen an Oberbetonrezepturen mit granitischen Gesteinskörnungen unerwartete Anzeichen für eine schädigende AKR. Eine mikroskopische Charakterisierung der beanspruchten Betone zeigte, dass sowohl Granitkörner als auch reaktive Bestandteile des enthaltenen Sandes an einer AKR beteiligt sind.

In der Praxis in Deutschland hingegen wurden bislang noch keine größeren AKR-Schäden durch granitische Zuschläge nachgewiesen. Entsprechend existieren auch wenig weitreichende Erfahrungen zu diesen Gesteinstyp in Hinblick auf dessen Reaktivität unter AKR beschleunigenden Bedingungen im Labor.

Jüngere unveröffentlichte Untersuchungen zeigen jedoch, dass es vereinzelte Schadensfälle infolge AKR gibt, in denen ein Beitrag der granitischen Gesteinskörnung nicht ausgeschlossen werden kann. Dass granitische Gesteinskörnungen tatsächlich eine AKR verursachen können, belegen unter anderem dokumentierte Schadensfälle aus Portugal und Norwegen [4, 5].

Aus den geschilderten Aspekten ergibt sich gegenwärtig die Problematik, dass Betonrezepturen mit Granit für den Anwendungsbereich der Feuchtigkeitsklasse WS hinsichtlich ihres Widerstandes gegenüber einer schädigenden AKR nicht zweifelsfrei beurteilt werden können. Das Verständnis über das Verhalten von Betonen mit Granit in Performance-Tests ist dennoch notwendig, damit in Regionen mit zahlreichen Granitlagerstätten, wie z.B. im Erzgebirge, Schwarzwald oder im Bayrischen Wald, weiterhin eine sichere und nachhaltige Nutzung dieses Rohstoffs im Betonstraßenbau gewährleistet werden kann.

Der Fokus des nachfolgend beschriebenen Untersuchungsprogramms lag daher zum einen auf einer Charakterisierung typischer Schadensmerkmale einer AKR in Beton mit granitischen Gesteinskörnungen in eigenen Versuchen und einem Abgleich dieser mit Beschreibungen in der Literatur. Weiterhin sollte über Anwendung von Beton-Performanceprüfungen geklärt werden, inwiefern eine AKR in Betonen mit Granit durch verschiedene Sande beeinflusst werden kann.

Ausgangsstoffe und Betone

Es wurde ein Portlandzement CEM I 42,5 N mit einem Alkaligehalt von 0,85 M.-% verwendet. Als grobe Gesteinskörnung wurde ein Granit mit der Korngröße 2/8 mm eingesetzt. Die feine Fraktion bilden ein Quarzsand und ein üblicher Flusssand aus Süddeutschland mit der Korngröße 0/2 mm. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe kann aus Tabelle 1 und Tabelle 2 entnommen werden. Von den Sanden wurden zusätzlich Dünnschliffe aus einem Streupräparat angefertigt und mithilfe eines Point-Counters (ca. 1000 Messpunkte je Sand) petrographisch untersucht. Anhand der Dünnschliffuntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die quarzitischen Komponenten des Quarzsandes zu etwa 5 Vol.-% aus potentiell alkalireaktiven SiO_2-Variationen (deformierter Quarz und mikrokristalliner Quarz) bestehen. Demgegenüber können in dem Streupräparat des Flusssandes rund 40 Vol.-% der quarzitischen Komponenten, v.a. Radiolarit, mikrokristalliner Quarz und deformierter Quarz, als potentiell alkaliempfindlich eingestuft werden. Im Granit ist der Quarz sub- bis anhedral ausgebildet und weist zumeist eine leichte undulöse Auslöschung auf. Quarzvariationen in Graniten, die in der Literatur [4, 6] häufig mit einer AKR in Verbindung gebracht werden, wie z.B. stark deformierter Quarz („strained quartz“) oder mikrokristalliner Quarz sind in dem Granit nicht vorhanden.

Zwei Oberbetone wurden in Anlehnung an die Rezeptur des ARS 04/ 2013 [3] hergestellt. Dem entsprechend wurden ein Zementgehalt von 430 kg/m³ und ein w/z-Wert von 0,45 gewählt. Der Anteil des Granits 2/8 betrug 70 Vol.-%. Der Unterschied zwischen den beiden Betonen liegt in Verwendung verschiedener Sande 0/2 (s. Tabelle 1) die jeweils mit einem Anteil von 30 Vol.-% eingesetzt wurden.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe

Oxide	Quarz-sand	Fluss-sand	Granit	CEM I 42,5 N
	[M.-%]			
GV	0,16	11,59	1,10	2,07
Na_2O 1)	0,03	0,03	2,66	0,35
K_2O 1)	0,85	0,46	4,83	0,75
Na_2O-Ä	0,59	0,34	5,84	0,85
CaO 1)	0,15	12,96	0,49	65,33
MgO 1)	0,05	2,03	0,46	0,98
Fe_2O_3 1)	0,67	1,03	2,15	1,79
Al_2O_3 1)	1,90	1,98	13,52	4,83
SiO_2 1)	95,7	69,45	74,51	21,19
SO_3 2)	< 0,01	< 0,01	<0,01	2,74

1) ICP-OES 2) nach DIN 196-2

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen

Phasen	Quarz-sand	Fluss-sand	Granit
	[M.-%]		
Glimmer	n.n.	n.n.	9,95
Calcit	n.n.	14,57	0,70
Chlorit	n.n.	n.n.	2,49
Amphibol	n.n.	n.n.	n.n.
Dolomit	n.n.	8,32	n.n.
Kalifeldspat	3,76	2,82	25,23
Plagioklas	1,49	2,72	28,44
Pyroxen	n.n.	n.n.	1,79
Quarz	94,75	64,66	31,39
Amorpher Anteil	n.n.	6,91	n.n.

n.n. – nicht nachweisbar

Versuchsprogramm

Ein Hauptpunkt des Versuchsprogramms bestand darin, eine AKR in dem verwendeten Granit zu forcieren, um das mikroskopische Schadensbild zu charakterisieren und um die reaktiven Minerale bzw. Bestandteile zu identifizieren. Dafür wurde die Gesteinskörnung in Anlehnung an das AKR-Schnellprüfverfahren nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie [7] für eine verlängerte Dauer von 140 d in einer 1 molaren NaOH-Lösung bei 80 °C beansprucht und anschließend mittels Polarisationsmikroskopie am Dünnschliff betrachtet.
Für die Performanceprüfungen an Beton mit Granit wurde der standardisierte *60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr* nach Müller et al. [1] angewandt. In Anlehnung daran wurden von jeder der zwei Betonrezepturen neun Betonbalken mit den Maßen 75x75x280 mm³ hergestellt und entsprechend des Ablaufs in Tabelle 3 geprüft. Davon wurden jeweils drei Probekörper in verschiedenen Prüflösungen gelagert. Die Lösungen bestanden aus einer 3%igen und einer 10%igen NaCl-Lösung sowie einer Referenzlösung aus entionisiertem Wasser. Die Anwendung einer standardisierten Prüflösungskonzentrationen mit 3% oder 10%igen NaCl führt nach Müller et al. [1] zu einer vergleichbaren Beurteilung von Betonen bzw. Gesteinskörnungen, wenn die festgelegten Dehnungsgrenzwerte bei 0,3 mm/m für die 3%ige und bei 0,5 mm/m für die 10%ige NaCl-Lösung nach 10 Prüfzyklen liegen. Durch die Anwendung der unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen sollten in den Versuchen mögliche Unterschiede in der Alkalireaktivität des Granits und des Sandes erfasst werden. Von den Probekörpern wurden im 14-tägigen Intervall die Längen- und Massenänderungen bestimmt sowie Ultraschallmessungen zur Berechnung des dynamischen E-Moduls durchgeführt. Im Anschluss an die 10 Prüfzyklen wurden von den Proben Dünnschliffe für eine mikroskopische Charakterisierung des Betongefüges angefertigt.

Tabelle 3: Lagerung im 60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr

	Lagerungsdauer	Prüfklima
Vorlagerung gesamt 28d	1 d	in Schalung bei 20°C / 100% r.F.
	7 d	20°C und ~100% r.F.
	14 d	20°C und 65% r.F.
	6 d	60°C und ~100% r.F.
	1 d	20°C und ~100% r.F. Nullmessung
Wechsellagerung 10 Zyklen, je14d gesamt 140d	5 d	60°C im Trockenschrank
	2 d	20°C eingetaucht in Prüflösung [1)]
	6 d	60°C und ~100% r.F.
	1 d	20°C und ~100% r.F. Längenmessung

[1)] Prüflösungen bestehen aus entionsiertem H_2O, 3% NaCl- und 10% NaCl -Lösung

Ergebnisse und Diskussion

Die Beanspruchung des Granits im AKR-Schnellprüfverfahren hat nach 140 d zu einer Dehnung von 4,67 mm/m infolge einer AKR geführt (Abbildung 1, links). Die mikroskopische Betrachtung der Mörtelproben zeigt, dass sich die ausgeprägte Bildung von Rissen entlang von Korngrenzen der Quarzkristalle als charakteristisches Merkmal

der reagierten Granitkörner darstellt (Abbildung 1 und Abbildung 2). Zusätzlich lässt sich an den Korngrenzen eine partielle Lösung des Quarzes feststellen, die unter anderem auch in vergleichbaren Versuchen an Graniten von Velasco-Torres et al. [6] beschrieben wurde.

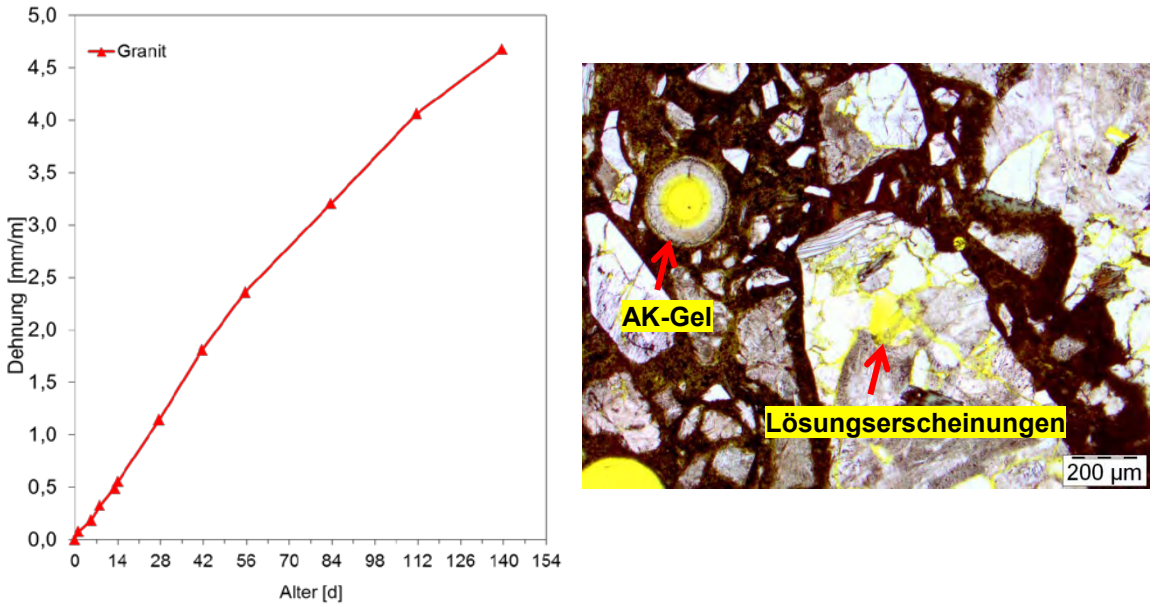


Abbildung 1: Dehnungen des Granits im AKR-Schnellprüfverfahren bis 140 d (links) und AK-Gelbildung in Luftpore sowie Riss- und Lösungserscheinungen entlang von Korngrenzen zwischen Quarzkörnern (rechts)

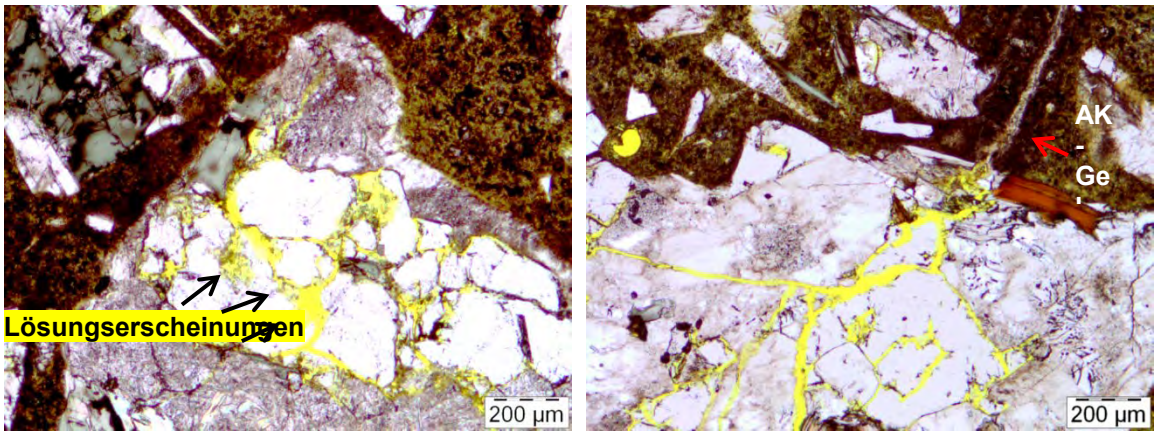


Abbildung 2: Risse und Lösungserscheinungen entlang von Korngrenzen zwischen Quarzkörnern und Bildung von AK-Gel in der Zementsteinmatrix (rechts) nach 140-tägiger Beanspruchung mittels AKR-Schnellprüfverfahren; parallele Polarisatoren

Dieser Effekt resultiert daraus, dass Korngrenzen und auch Mikrorisse innerhalb eines Korns bevorzugte Wegsamkeiten für das Eindringen der alkalischen Porenlösung darstellen und daher eine AKR in diesen Bereichen begünstigen [8, 6]. Die Risse verlaufen ausgehend von den Granitkörnern in die Zementsteinmatrix. Der Übergangsbereich zwischen Korn und Matrix ist durch eine Dunkelfärbung des umliegenden Zementsteins sowie durch das Vorhandensein von Alkali-Kieselsäure-Gel

(AK-Gel) innerhalb der Risse und angrenzenden Luftporen gekennzeichnet (Abbildung 2, rechts). Die Dunkelfärbung des Zementsteins resultiert wahrscheinlich aus der Kristallisation von AK-Gel im Porengefüge. Weitere Mineralphasen, wie Feldspäte oder Glimmer, weisen derartige Lösungserscheinungen und Rissverläufe nicht auf. Eine wesentliche Beteiligung dieser Phasen an einer AKR kann demzufolge nicht abgeleitet werden. Ein deutliches Auftreten von AK-Gel innerhalb der Granitkörner, wie es von Velasco-Torres et al. [6] beschrieben wurde, konnte in den Proben nur an vereinzelten Stellen beobachtet werden. Grundsätzlich kann zusammengefasst werden, dass sich das beschriebene Schadensbild einer AKR in den grobkristallinen Granitkörnern von typischen AKR-Merkmalen in feinkörnigen slow/late-Gesteinskörnungen, wie Grauwacke oder Rhyolith, unterscheidet.

Die Resultate aus dem *60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr* sind in Abbildung 3 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Lagerung der Betone in einer Prüflösung aus entionisierten Wasser keine signifikanten Dehnungen und Veränderungen im dynamischen E-Modul hervorrufen. Die Beanspruchung mit einer 3%-igen NaCl-Lösung führt in beiden Betonen zu ähnlichen Dehnungen, die nach 140 d bei 0,28 bzw. 0,33 mm/m liegen. Entsprechend liegen die Betone im Bereich des festgelegten Grenzwertes [1] von 0,3 mm/m. Anhand der mikroskopischen Untersuchung lässt sich in den Proben keine AKR feststellen. Eine ausgeprägte Diskrepanz im Dehnungsverhalten ist bei der Verwendung einer 10%-igen NaCl-Lösung vorhanden. Während der Beton mit Quarzsand nach 10 Zyklen eine mittlere Dehnung von 0,49 mm/m aufweist, zeigt der Beton mit dem Flusssand eine Expansion von 2,46 mm/m. In den Proben mit dem Flusssand ist bereits nach 42 Tagen ein signifikanter Dehnungsanstieg zu erkennen, welcher mit einem gleichzeitigen Abfall des dynamischen E-Moduls korreliert und das Einsetzen einer schädigenden AKR andeutet. Die unterschiedliche Dehnungsentwicklung und die Abweichung im dynamischen E-Modul zwischen den Betonen mit Quarz- und Flusssand korreliert ebenfalls mit den verschiedenen mikroskopischen Erscheinungsbildern der Betone nach 10 Prüfzyklen. Diese werden im Wesentlichen durch die verschiedenen Sande hervorgerufen. Im Beton mit Flusssand sind zahlreiche reaktive Bestandteile (Kieselkalke, Radiolarite und mikrokristalliner Quarz) aus der Sandfraktion durch eine AKR gekennzeichnet (Abbildung 4). Ausgehend von den Sandkörnern ziehen sich Risse in die Zementsteinmatrix, teilweise bis zur Betonoberfläche hin. Im Gegensatz dazu sind in den Proben mit Quarzsand nur wenige mikroskopische Anzeichen für eine AKR nachweisbar, die ebenfalls durch Bestandteile des Sandes hervorgerufen wurden. Granitkörner weisen in beiden Betonen vereinzelte Risse auf. Allerdings verlaufen die Risse nicht, wie in den Proben aus dem AKR-Schnellprüfverfahren, entlang der Grenzen von Quarzkörnern, sondern eher regellos durch die Granitkörner (Abbildung 5). Daher ist eine Assoziierung der Risse mit einer AKR anhand der Dünnschliffuntersuchung nach einer Beanspruchung der Betone von 10 Zyklen nicht eindeutig nachweisbar. Durch die weitere Beanspruchung der Proben im *60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr* soll untersucht werden, ob sich nach längerer Prüfdauer ein deutlicheres Rissmuster in der granitischen Gesteinskörnung ausbildet und ob dieses mit einer AKR zusammenhängt. Die Betone, die mit entionisiertem Wasser oder einer 3%-igen NaCl-Lösung beansprucht wurden, zeigten nach 10 Zyklen keine mikroskopischen Anzeichen auf eine AKR. Ein deutlicher Einfluss der NaCl-Konzentration in der Prüflösung auf die Schädigungsentwicklung ist besonders im Beton mit Flusssand erkennbar. Offensichtlich erhöht die Lagerung in einer 10%-igen NaCl-Lösung die Alkalireaktivität des Flusssandes um ein Vielfaches gegenüber einer Beanspruchung mit einer 3-%igen NaCl-Lösung. Ein wesentlicher Einfluss der NaCl-

Konzentration in der Prüflösung bezüglich eines unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der granitischen Gesteinskörnung ist nach den 10 Prüfzyklen nicht erkennbar. Die Ergebnisse des *60 °C-Betonversuchs mit externer Alkalizufuhr* zeigen damit, dass in Beton mit granitischem Grobkorn eine AKR durch den Sand verursacht werden kann. In bisherigen Veröffentlichungen zum *60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr* an Betonen mit Grauwacke oder Rhyolith wurde ein möglicher Dehnungsbeitrag durch den Sand nicht beschrieben *(z.B [1, 9])*. Gleichermaßen sind in Deutschland auch keine Schadensfälle bekannt, in denen der Sand eine AKR verursacht hat.

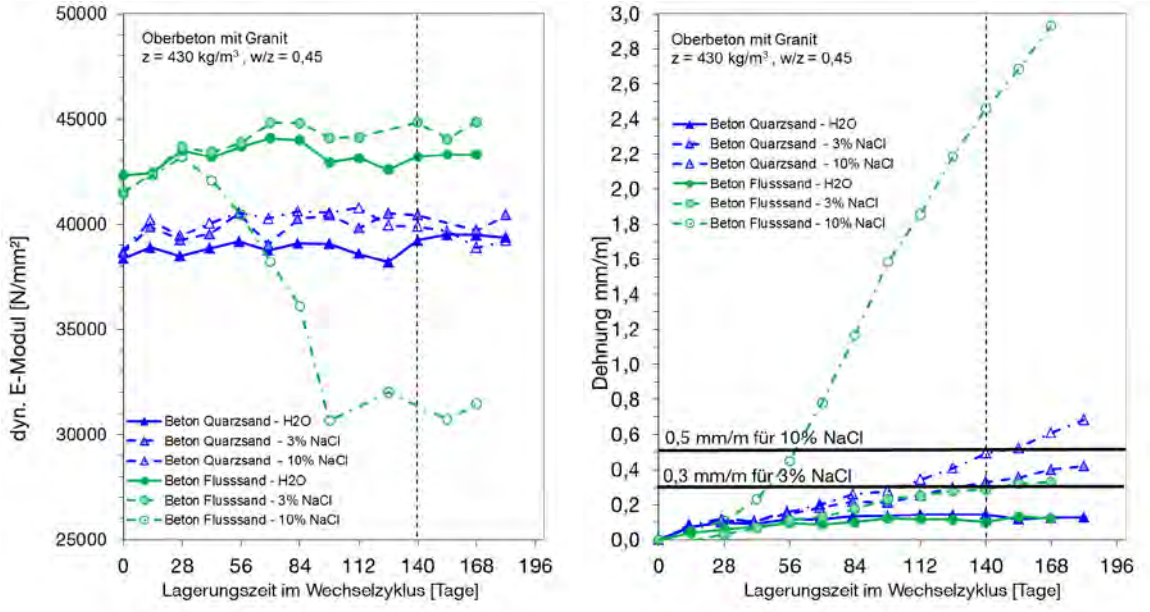


Abbildung 3: Veränderung des dynamischen E-Moduls (links) und der Dehnungsentwicklung von Betonen mit Quarzsand und Flusssand im 60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr (rechts)

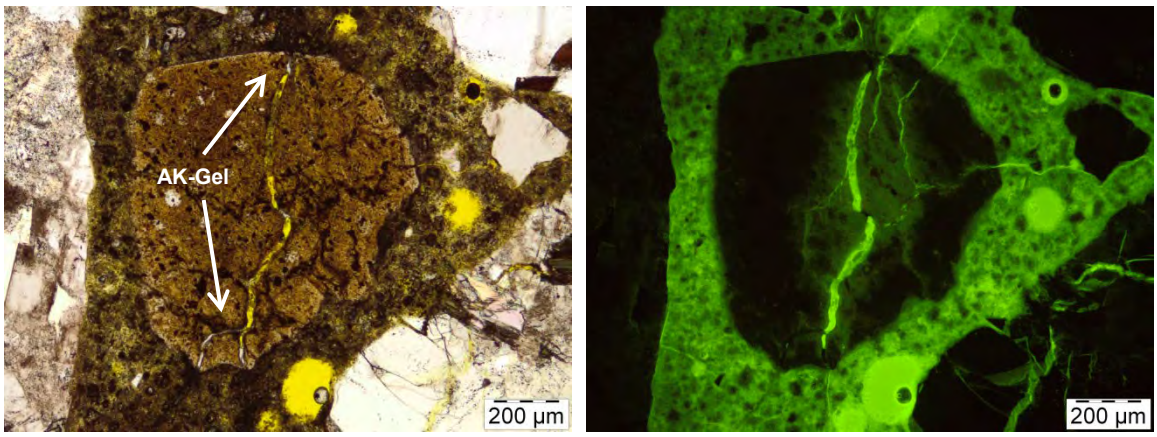


Abbildung 4: Gerissenes Radiolaritkorn mit AK-Gel-Bildung im Übergangsbereich zwischen Korn und Zementsteinmatrix in Beton mit Flusssand; links – parallele Polarisatoren; rechts – UV-Lichtaufnahme

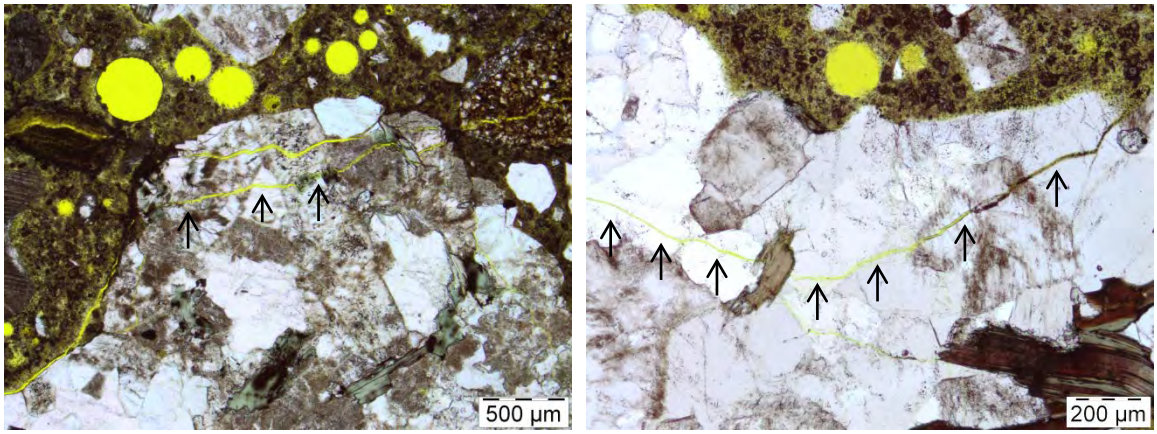


Abbildung 5: Gerissene Granitkörner in Beton mit Flusssand; parallele Polarisatoren

Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Langzeitbeanspruchung in Anlehnung an das AKR-Schnellprüfverfahren eine AKR in Granitkörnern forcieren kann. Das charakteristische Schädigungsmerkmal der AKR hat sich, übereinstimmend mit Beschreibungen aus der Literatur, in Form von Rissen und partiellen Lösungserscheinungen entlang der Korngrenzen von Quarzkörnern geäußert.
Beton-Performance-Prüfungen haben gezeigt, dass die Konzentration der NaCl-Beaufschlagung (3%-ige oder 10%-ige Lösung) im *60 °C-Betonversuchs mit externer Alkalizufuhr* die Alkalireaktivität zweier Sande (Fluss- und Quarzsand) in Oberbetonrezepturen mit granitischer Gesteinskörnung beeinflussen kann. Allerdings ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch unklar, weshalb speziell in Betonzusammensetzungen mit Granit und Sanden das beschriebene Verhalten in der Performance-Prüfung auftritt, während Betone mit Sanden in Kombination mit anderen groben Gesteinskörnungen dies nicht zeigen. Im Hinblick auf eine zuverlässige Beurteilung von Betonrezepturen und Gesteinskörnungen sowie auf deren sichere Anwendung in Betonbauwerken der Feuchtigkeitsklasse WS zeigen die Untersuchungen, dass aus den Prüfergebnissen des *60 °C-Betonversuch mit externer Alkalizufuhr* von Betonen mit Granit derzeit noch keine zweifelsfreien Schlussfolgerungen für Anwendungen in der Praxis möglich sind.

Literatur

[1] Müller, C., Borchers, I., Eickschen, E. (2007): AKR-Prüfverfahren: Auf dem Weg zur Performance-Prüfung. Beton- und Stahlbetonbau, 102(8): p. 528-538.

[2] Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C. (2006): AKR-Prüfverfahren zur Beurteilung von Gesteinskörnungen und projektspezifischen Betonen. Beton, (12): p. 574-581.

[3] Allgemeines Rundschreiben Nr. 04/2013: Vermeidung von Schäden an Fahrbahndecken aus Beton in Folge von Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung. 2013. p.

[4] Fernandes, I. (2015): Role of granitic aggregates in the deterioration of a concrete dam. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 74(1): p. 195-206.

[5] Hagelia, P.,Fernandes, I. (2012): On the AAR Susceptibility of Granitic and Quartzitic Aggregates in View of Petrographic Characteristics and accelerated

Testing. in 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions Austin, Texas (USA). p. 10
[6] Velasco-Torres, A., Alaejos, P., Soriano, J. (2011): Comparative study of the alkali-silica reaction (ASR) in granitic aggregates. Estudios Geológicos, 66(1): p. 105-114.
[7] DAfStb-Richtlinie - Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Deutscher Ausschuss für Stahlbeton. Beuth Verlag, Berlin. 2007. p. 46
[8] Shayan, A. (1993): Alkali reactivity of deformed granitic rocks: A case study. Cement and Concrete Research, 23(5): p. 1229-1236.
[9] Müller, C., Borchers, I., Eickschen, E. (2012): Erfahrungen mit AKR-Prüfverfahren: Hinweise zur Ableitung praxisgerechter Bewertungskriterien für Performance- und WS-Grundprüfungen. Beton, 10: p. 397-404.

Ansprechpartner:

Kai Fischer, M. Sc. kai.fischer@tum.de
Technische Universität München
Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Baumbachstraße 7
81245 München

Osterhus, L., Dombrowski, C., Schmidt-Döhl, F.

Löslichkeitsuntersuchungen zur schnellen Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen

1. Einleitung und Motivation

Schäden durch die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) wurden bereits vor über 90 Jahren durch Blank und Kennedy [1] beschrieben. Erste Erkenntnisse über den Prozess wurden in den folgenden Dekaden gewonnen. Es reagiert eine silikatische Gesteinskörnung unter Abgabe von löslichem SiO_2 mit ihrer durch die Betonporenlösung alkalischen Umgebung. Die Alkalien bilden im feuchten Milieu zusammen mit dem gelösten SiO_2 Alkali-Silikat-Gele. Diese Gele können abhängig von Gesteinskörnung und Porenlösungschemie zu Quelldrücken führen [2] und einen Beton bis zur völligen Zerstörung schädigen. Es bilden sich netzartige Rissmuster sowie Abplatzungen, die die Dauerhaftigkeit beeinträchtigen. Seit 1974 regelt der Deutsche Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) vorbeugende Maßnahmen gegen das Auftreten einer AKR in Deutschland. Die Alkali-Richtlinie legt hierbei Prüfverfahren fest, um vermeintlich reaktive Gesteinskörnungen zu prüfen und zu bewerten. Während schnell reagierende Gesteinskörnungen wie Opalsandstein und Flint in einem relativ kurzen Zeitraum bewertet werden können, fordern langsam bzw. spät reagierende Gesteinskörnungen die aufwendige Herstellung von Prüfkörpern und anschließende Lagerung in einer Nebelkammer bei 40°C und nahezu 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Lagerung findet mit regelmäßigen Dehnungsmessungen und der Überprüfung der Rissbreiten über einen Zeitraum von neun Monaten statt. Aufgrund des langen Prüfzeitraums wurden beschleunigte Testverfahren entwickelt wie der 60°C-Betontest [3] sowie Mörteltests [4, 5]. Um die aufwendige Herstellung von Prüfkörpern zu vermeiden, wurden Methoden direkt an der Gesteinskörnung entwickelt (ASTM C289 [6], BTU-SP Test [7]). Die beschleunigten Prüfmethoden wurden an dem neunmonatigen 40°C-Betonversuch kalibriert, liefern Ergebnisse jedoch schon nach kürzeren Zeiträumen von bis zu zwei Wochen. Der Test nach ASTM C289 liefert Ergebnisse sogar schon innerhalb weniger Tage. Je schneller ein AKR-Prüfverfahren abläuft, desto unzuverlässiger sind bisher allerdings auch die Ergebnisse im Vergleich zum 40°C-Betonversuch. Eine besondere Herausforderung für Schnellprüfverfahren stellen zudem heterogene Gesteinsgemische wie bunte Kiese dar. Obwohl die AKR-Prüfmethoden aus der Alkali-Richtlinie in den meisten Fällen zuverlässig funktionieren, sind die Methoden aufgrund ihres verhältnismäßig langen Prüfzeitraums für eine Eingangskontrolle in Betonwerken bzw. eine Ausgangskontrolle in Kieswerken ungeeignet. Es besteht daher die Nachfrage nach einem schnellen und zuverlässigen Prüfverfahren, welches in der Lage ist, einfache und komplexe Gesteinsgemische hinsichtlich ihrer Alkalireaktivität zu bewerten. Der Ansatz eines verbesserten Prüfverfahrens basiert, ähnlich dem BTU-SP Test und dem Verfahren nach ASTM C289, auf der Löslichkeit von Ionen aus Gesteinskomponenten. Allerdings finden die Reaktionen unter OH^--Überschuss statt. So kann vorausgesetzt werden, dass sich sämtliche reaktive Anteile einer Gesteinskörnung lösen. Die durch diesen Prozess veränderte alkalische Lösung kann zeitabhängig kontinuierlich analysiert werden. Hierdurch ergeben sich zusätzlich zu Gesamtgehalten gelöster Ionen, Informationen zur Reaktionskinetik. Möglicherweise sind durch einen solchen Ansatz auch geringere Anteile reaktiver Gesteinskörnungen in einem Gesteinsgemisch nachweisbar. [8]

2. Versuchsaufbau

Das grundsätzliche Versuchsprinzip wird in [8] beschrieben und optimiert in Abb.1 dargestellt. Ein verschließbares Reaktionsgefäß (ca. 1100 ml Innenvolumen) aus PTFE (1) befindet sich in einem Wärmebad (2) mit Umwälzthermostat des Typs LAUDA RC20 CP. Unterhalb des Reaktionsgefäßes ist ein Magnetrührer (3) angebracht, der ein Rührstäbchen (4) antreibt. Der Deckel des Reaktionsgefäßes ist luftdicht verschließbar und beinhaltet Kabelverschraubungen (5) zur Befestigung von Elektroden sowie Temperaturmessfühler (6), welche ebenfalls luftdicht installiert werden. In der Mitte des Deckels befindet sich eine Öffnung (7), welche mit Parafilm Verschlussfolie (120 µm Folienstärke) verschlossen wird. Dadurch wird Gas- und Flüssigkeitsaus bzw. -eintritt verringert. Ein erhöhter Druck im Reaktionsgefäß ist zu vermeiden, damit Messwerte nicht verfälscht werden. Ebenso ist der Kontakt zu CO_2 aus der Luft möglichst gering zu halten bzw. auszuschließen, um den Einfluss der Karbonatisierung auf die alkalische Reaktionslösung zu minimieren. Die 1 Liter 1 M KOH-Lösung, welche sich im Reaktionsgefäß befindet, sollte möglichst nicht bis wenig evaporieren, um den pH-Wert der Lösung konstant zu halten. Die Lösung im Reaktionsgefäß wird auf eine konstante Temperatur von 60,0°C ± 0,3°C erhitzt, um eine Reaktionsbeschleunigung zu erhalten. Der pH-Wert wird mittels Elektrode des Typs H9180 mit Schliffdiaphragma der Fa. SI Analytics gemessen. Das Redoxpotential sowie die elektrische Leitfähigkeit werden mit den Elektroden des Typs PT9080 bzw. LF 1100T+, die Temperatur mit dem Messfühler W5790 NN derselben Firma gemessen. Die Probenzugabe erfolgt über einen Trichter durch eine verschließbare Öffnung im Deckel. Der Aufbau ist als Doppelaufbau konzipiert. Es werden von beiden identischen Aufbauten die Daten über ein Multiparametergerät (8) in einen Messrechner (9) übermittelt.

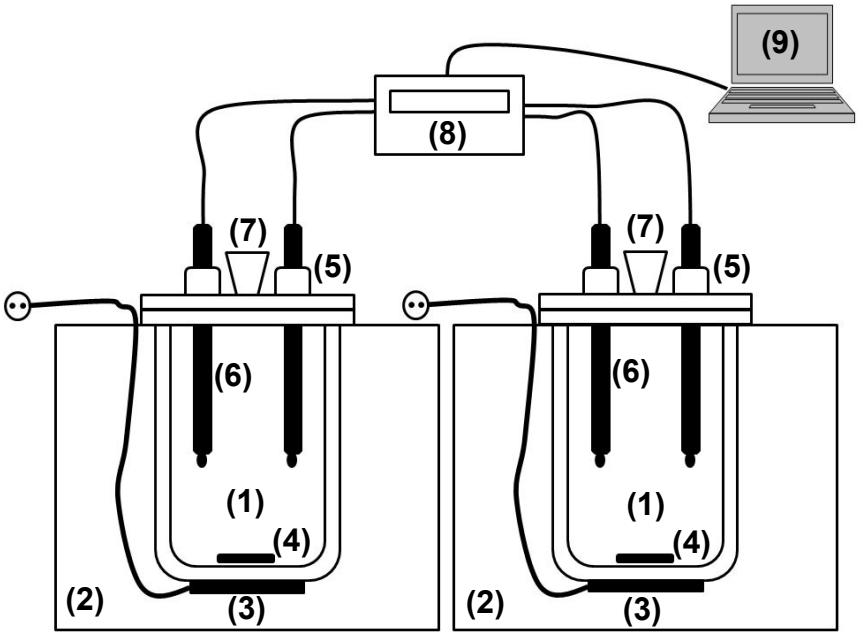


Abb.1: Skizzierter Aufbau des Doppelversuchs zum Löslichkeitsverhalten von Gesteinskörnungen. Für Erläuterungen der Nummerierung siehe Text.

3. Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurde das Probenmaterial aufbereitet. Um für die Löslichkeit des Probenmaterials eine Reaktionsbeschleunigung (große spezifische Oberfläche) zu erzielen, wurden die Versuche an fein gemahlenem Material durchgeführt. Eine repräsentative Gesteinsprobe (ca. 1 kg) wurde in einem Backenbrecher grob und anschließend in einer Planetenmühle fein zerkleinert. Das Pulver sollte eine Feinheit <63 µm aufweisen. Um eine möglichst ähnliche Feinheit der Pulver zu gewährleisten, wurde analog zur Probenpräparation am XRD eine Reibeprüfung vorgenommen. Grobe Unterschiede in der Feinheit konnten so festgestellt werden. Die 1 M KOH-Lösung wurde mit Einwaage von ca. 56,11 g KOH-Plätzchen und destilliertem Wasser hergestellt und anschließend mindestens 12 Stunden verschlossen gelagert. Die Konzentration der Lösung wurde stichprobenartig mittels Titration mit 1 M HCl überprüft. Die pH-Elektroden wurden anhand einer 4-Punktkalibrierung (pH 7,00, pH 4,00, pH 10,01 und angerührte KOH-Lösung ~pH 13,99) kalibriert. Das Redoxpotential und die elektrische Leitfähigkeit wurden anhand entsprechender Pufferlösungen überprüft bzw. kalibriert. Nachdem die angerührte 1 M KOH-Lösung in das Reaktionsgefäß gegeben wurde, wurde sie auf 60°C ± 0,3°C temperiert. Der Versuch wurde vor der Zugabe des Probenmaterials mindestens 12 Stunden unter diesen Bedingungen gehalten, um konstante Werte (pH, mV, mS/cm, °C) der reinen KOH-Lösung zu gewährleisten. Das Probenmaterial wurde auf eine Menge von 3,00g ± 0,01g eingewogen und in einem Ofen bei 60°C über 24 h gelagert. Anschließend wurde es über einen Trichter durch eine verschließbare Öffnung im Deckel in die Lösung gegeben. Dabei wurden etwaige am Trichter haftende Rückstände mit einer Pipette und KOH-Lösung aus dem Reaktionsgefäß in die Lösung gespült. Der Versuch lief über weitere 24 bzw. 48 Stunden. Um einen Überblick über die aus dem Pulver gelösten Elemente zu erhalten, wurden stichprobenartig (bis zu 10 Entnahmezeiten) jeweils ca. 3 ml Lösung entnommen und filtriert. Die Lösung wurde umgehend in einem Kühlschrank gelagert und mittels ICP-OES bei 20facher Verdünnung auf die Elemente Si, Ca und Al untersucht. Das Procedere der Versuchsdurchführung wurde entsprechend des Doppelversuchs ein zweites Mal parallel durchgeführt.

4. Versuchsmaterial

Die Untersuchung des Lösungsverhaltens einer Mischreihe zwischen einem als inert betrachteten Material (Quarzmehl) und einem als reaktiv betrachteten Material (Mikrosilika) wurde bereits in [8] mit ähnlicher Versuchskonzeption beschrieben. Beide Materialien sind kommerziell erhältlich, so dass keine weitere Aufbereitung erforderlich war. Für die Untersuchung natürlicher Gesteinskörnungen nach entsprechender Aufbereitung ist eine genaue Charakterisierung des Materials notwendig. Hierzu wurde die chemische Zusammensetzung mittels RFA Horiba XGT-7200 (Anregungsspannung = 15 kV, Stromstärke = 1,0 mA und Kapillarröhre mit 1,2 mm Durchmesser, unter Teilvakuum), die spezifische Oberfläche nach BET mittels N_2-Sorption (Micromeritics ASAP 2010), die Reindichte mittels Heliumpyknometer (Autopyk 1330 der Fa. Micromeritics), die Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometer mit einem Mastersizer 3000 der Fa. Malvern (bei 1700 U/Min ohne Ultraschall), das Korngefüge mittels REM (Leo Gemini 1530 der Fa. Zeiss) sowie der Phasenbestand an Dünnschliffen (vor Pulverisierung) unter Durchlicht mittels Polarisationsmikroskop (DM 2500 P der Fa. Leica) untersucht. Außerdem existieren von den zu untersuchenden Gesteinskörnungen bereits Daten aus AKR-Prüfungen wie dem 40°C-Betonversuch [9, 10], 60°C-Betonversuch, Schnellprüfverfahren (Referenzprüfverfahren, RPV) [9, 10] sowie BTU-

SP Test. Anhand dieser Daten war es möglich, die zu untersuchenden Gesteinskörnungen vorab als reaktiv oder nicht-reaktiv zu klassifizieren. Die verwendeten Gesteinskörnungen sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Charakterisierung des Versuchsmaterials (MS = Mikrosilika, QM = Quarzmehl, QP1 = reaktiver Quarzporphyr, QP3 = nicht-reaktiver Quarzporphyr, K1 = nicht-reaktiver Kies, K3 = reaktiver Kies, OSSH = Opalsandstein, HSW = Grauwacke, n.n. = nicht nachweisbar)

		MS	QM	QP1	QP3	K1	K3	OSSH	HSW
Na_2O	[M.-%]	0,12	0,10	0,21	0,12	0,15	0,03	0,07	0,20
MgO	[M.-%]	0,66	0,51	0,90	0,37	1,43	3,69	1,00	5,59
Al_2O_3	[M.-%]	0,53	0,03	16,29	14,27	5,24	3,22	4,20	16,96
SiO_2	[M.-%]	95,66	99,02	73,60	76,03	77,80	50,56	84,08	63,15
K_2O	[M.-%]	0,49	n.n.	4,75	5,27	0,85	0,53	0,88	2,00
CaO	[M.-%]	0,72	0,04	0,96	0,41	7,03	21,61	2,14	2,09
TiO_2	[M.-%]	n.n.	0,01	0,26	0,18	0,09	0,09	0,29	0,58
$Fe_2O_{3\ total}$	[M.-%]	0,16	0,02	2,17	2,27	1,68	1,71	2,55	5,50
Glühverlust*	[M.-%]	1,56	0,21	0,81	1,00	5,65	18,40	4,70	3,63
BET	[m²/g]	~ 20	~ 0,9	2,73	4,53	2,37	2,81	41,42	-
Reindichte	[g/ml]	2,24	2,64	2,63	2,62	2,65	2,69	2,42	2,71
D_{10}	[µm]	6,41	3,86	1,50	2,15	1,79	1,33	3,31	1,83
D_{50}	[µm]	25,4	20,3	7,2	9,23	9,04	7,69	13,7	9,38
D_{90}	[µm]	50,9	44,8	38,4	34,6	35,6	35,5	49,3	38,6
40°C	[mm/m]	-	-	1,12	0,27	0,39	0,81	2,73	0,38
60°C	[mm/m]	-	-	0,71	-	-	-	-	-
RPV	[mm/m]	-	-	2,43	0,54	0,96	1,62	2,60	4,31
BTU-SP**	[mg/L]	-	-	165	106	-	-	-	-
Reaktivität	[ja/nein]	ja	nein	ja	nein	nein	ja	ja	ja

* Der Glühverlust wurde auf die Elementgehalte angerechnet.
** Freies SiO_2

Die kommerziell erhältlichen Produkte wie Mikrosilika und Quarzmehl sind chemisch sehr rein und haben hohe SiO_2-Gehalte. Lediglich Mikrosilika hat etwas höhere Gehalte an Al_2O_3, CaO sowie $Fe_2O_{3\ total}$. Beide Pulver weisen eine sehr gute Sortierung mit einem D_{50} von 20 bis 25 µm auf. QP1 und QP3 zeigen eine ähnliche chemische Zusammensetzung mit SiO_2-Gehalten zwischen 73 und 76 M.-% sowie Al_2O_3-Gehalten von 14 bis 16 M.-%. QP1 hat dabei etwas höhere Gehalte an CaO und MgO. Die bunten Kiese K1 und K3 unterscheiden sich deutlicher voneinander. K1 hat einen sehr viel höheren SiO_2-Gehalt mit ca. 78 M.-%, während K3 einen deutlich höheren Glühverlust sowie einen deutlich höheren Gehalt an CaO aufweist. Der Opalsandstein OSSH weist von den natürlichen Materialien den höchsten Gehalt an SiO_2 auf (84 M.-%). Außerdem enthält OSSH ca. 4 M.-% Al_2O_3 sowie 2 M.-% CaO. Die Grauwacke HSW besitzt einen ähnlich hohen Anteil an Al_2O_3 wie die Quarzporphyre, allerdings ist der SiO_2-Gehalt geringer. Sie beinhaltet zudem höhere Gehalte an MgO und $Fe_2O_{3\ total}$. Die selbst aufbereiteten Pulver sind feinkörniger als die kommerziellen Produkte mit D_{50}-

Werten zwischen 7 und 13 µm. Dabei weisen alle aufbereiteten Proben eine schlechtere Sortierung und somit eine breitere Korngrößenverteilung auf (Abb. 4 und 5).
REM-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oberflächen der selbst hergestellten Pulver vermehrt Anhaftungen kleinerer Kornaggregate auf den Oberflächen aufweisen (Abb. 2 und 3). Abgesehen von Mikrosilika und Opalsandstein liegen die Reindichten der untersuchten Materialien in einem ähnlichen Bereich von ca. 2,65 g/ml. Die vergleichenden Ergebnisse aus AKR-Prüfverfahren haben gezeigt, dass die HSW Grauwacke laut 40°C-Betonversuch die Grenzwerte der Dehnungsmessungen von 0,6 mm/m nicht überschreitet. Allerdings wurden in den Prüfkörpern Rissbreiten von 0,45 mm nachgewiesen, die die Gesteinskörnung als reaktiv klassifizieren [10].

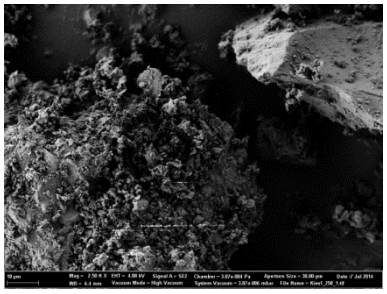


Abb.2: REM-Aufnahme von K1 bei 250k Vergrößerung.

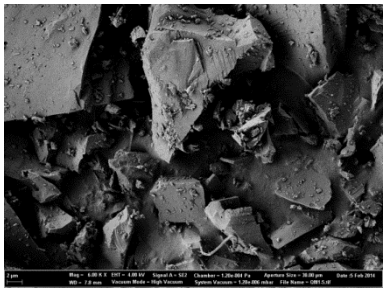


Abb.3: REM-Aufnahme von QM bei 200k Vergrößerung.

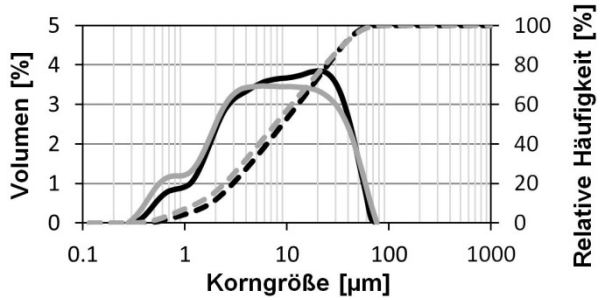


Abb.4: Korngrößenverteilung von K1 (dunkel) und K3 (hell).

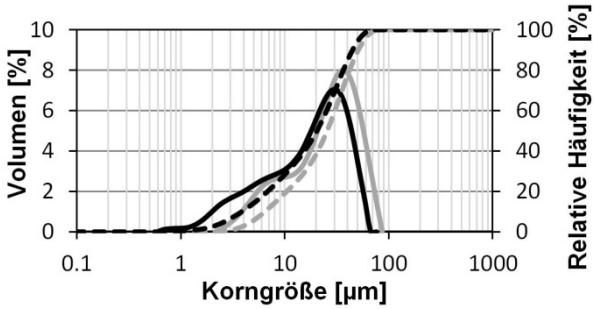


Abb.5: Korngrößenverteilung von QM (dunkel) und MS (hell).

Die mikroskopischen Untersuchungen der Quarzporphyre QP1 und QP3 zeigen, dass der Phasenbestand sehr ähnlich ist. So gibt es neben Quarzeinsprenglingen auch Kalifeldspat (Mikroklin, Orthoklas), Plagioklas (teilweise serizitisiert), Biotit (teilweise chloritisiert) sowie Hämatit. Der Unterschied zwischen QP1 und QP3 zeigt sich in der Matrix. Die Matrix des reaktiven QP1 ist sehr viel feinkörniger als die des nichtreaktiven QP3. Die bunten Kiese K1 und K3 beinhalten verschiedene Gesteinsarten wie (Kalk-)Sandsteine, Kalksteine, Quarzite, Kieselschiefer, Opalsandstein und Radiolarit. Eine Auswahl zufälliger Körner im Dünnschliff zeigt, dass K1 einen höheren Anteil an Gesteinskörnern auf SiO_2-Basis besitzt, während K3 mehr kalkige Körner aufweist. Biogene Relikte wie Schwammnadeln und Chalcedon zeigen, dass beide Gesteinssorten höhere Gehalte an reaktivem SiO_2 besitzen. Der Opalsandstein OSSH zeigt eine tonig-karbonatische Matrix mit hohem Gehalt an Opalschwammnadeln, Quarz und Glaukonit. Die Grauwacke HSW besitzt eine tonig-kieselige Matrix mit hohem karbonatischem Anteil. An Phasen treten in der HSW Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Calcit, Serizit, Chlorit sowie Biotit auf.

5. Ergebnisse und Diskussion

Vergleicht man den Verlauf des pH-Wertes des nicht-reaktiven Quarzmehls mit den Verläufen von Mikrosilika und Opalsandstein (Abb.6a), so fällt auf, dass das inerte Material zu keiner Verringerung des pH-Wertes führt. MS und OSSH hingegen verringern ihren pH-Wert nach Materialzugabe zu einem Minimum (Absenkung um pH 0,2) mit nachfolgendem Anstieg leicht über den pH-Ausgangswert. Dabei erreicht das Mikrosilika sein Minimum etwas später und der pH-Wert steigt etwas flacher an im Vergleich zum OSSH. Die beiden Quarzporphyre QP1 und QP3 (Abb.6b) zeigen ebenfalls ein pH-Minimum nach Probenzugabe, dieses ist jedoch nicht so stark ausgeprägt (Absenkung um pH 0,05). Nach erneutem Anstieg des pH-Wertes liegt dieser ebenfalls leicht über dem pH-Ausgangswert. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Quarzporphyren kann nicht festgestellt werden. Die bunten Kiese (Abb.6c) zeigen eine steile Absenkung des pH-Wertes nach Probenzugabe (um pH 0,2), allerdings steigt der pH-Wert nachfolgend nur bei K1 leicht an, bevor er wieder absinkt. Der pH-Wert von K3 zeigt bei seinem Abfall eine ausgeprägte Stufe. Der pH-Wert liegt nach 24h bei beiden Kiesen übereinander. Die Grauwacke zeigt einen ähnlich steilen Abfall des pH-Wertes im Vergleich zu den Kiesen (Abb.6d), allerdings weniger stark ausgeprägt (pH 0,1). Dabei steigt der pH-Wert wieder bis leicht über den pH-Ausgangswert an, bevor er kontinuierlich bis zum Versuchsende absinkt.
Vergleicht man die Verläufe der pH-Werte mit den Veränderungen des Redoxpotentials, so wird deutlich, dass sich das Redoxpotential bereits nach Zugabe des als inert betrachteten Quarzmehls verändert und um ca. 20 mV absinkt (Abb.6e), bevor es wieder ansteigt. Der Zeitraum des erneuten Anstiegs ist hierbei deutlich länger als bei den pH-Werten, außerdem wird der Ausgangswert nicht erreicht. Im Vergleich dazu fällt das Redoxpotential nach Zugabe von MS und OSSH deutlicher ab (MS um ca. 40 mV, OSSH um ca. 60 mV). Nach dem Erreichen des Minimums erfolgt ein erneuter Anstieg und es bilden sich bei beiden Materialien Plateaus aus, bevor ein erneuter Anstieg bis zum Versuchsende erfolgt. Die Redoxpotentiale von QP1 und QP3 unterscheiden sich im Gegensatz zu den pH-Werten deutlich (Abb.6f). QP1 fällt weniger stark ab (35 mV), dafür erfolgt der erneute Anstieg steiler und das Ausgangsredoxpotential wird früher erreicht. QP3 (Abfall um 45 mV) erreicht seinen Ausgangswert nicht. Beide Redoxpotentiale fallen bis zum Versuchsende wieder ab. Die bunten Kiese zeigen einen sehr starken Abfall des Redoxpotentials (K1 = 30 mV, K3 = 50 mV) mit nachfolgend leichtem Anstieg (Abb.6g). Die Werte bleiben bis zum Versuchsende stabil. Ähnlich verhält es sich auch mit der Grauwacke (Absenkung um 66 mV, Abb.6h).
Die elektrische Leitfähigkeit nach Zugabe von Quarzmehl verändert sich nicht deutlich. Ein leichter kontinuierlicher Abfall wurde bereits vor der Probenzugabe beobachtet. OSSH und MS zeigen von allen Materialien die stärksten Veränderungen (Abb.6e). Die elektrische Leitfähigkeit fällt hier um 8-10 mS/cm ab. Bei allen weiteren Materialien wird ein Absinken zwischen 1 und 2 mS/cm beobachtet (Abb.6f-h).
Die zusätzlichen Elementmessungen (Abb.6a-d) zeigen, dass die Kurvenverläufe nicht unbedingt mit der Menge des gelösten Siliziums korrelieren. Lässt sich die Menge des gelösten Siliziums bzw. Aluminiums bei OSSH noch auf den Abfall des pH-Wertes beziehen, so passt der anschließende Anstieg des pH-Wertes nicht mehr zu den Lösungsverläufen. Obwohl sich bei dem Quarzmehl 80 mg/L Silizium nach 70 Stunden gelöst hat, verläuft der pH-Wert konstant und ohne deutlichen Abfall. Die Menge des gelösten Siliziums der Quarzporphyre variiert trotz der ähnlichen pH-Verläufe. So löst QP3 bereits zwei Stunden nach Probenzugabe 26 mg/L Silizium, während QP1 nur 13 mg/L löst. Das steile Absinken des pH-Wertes bei den bunten Kiesen korreliert ebenfalls nicht mit der Menge des gelösten Siliziums, welche zu dem Zeitpunkt noch bei

etwa 2 mg/L liegt. Vielmehr scheint dieser Abfall mit gelöstem Calcium zu korrelieren. Die Elementmessungen der Grauwacke zeigen, dass der anfängliche Kurvenverlauf nach Materialzugabe ebenfalls mit dem gelösten Calcium korreliert. Hier ist die Menge des Calciums deutlich geringer als bei den Kiesen und auch die anfängliche Veränderung des pH-Wertes ist geringer. Außerdem zeigt sich, dass die Hauptmenge des gelösten Siliziums bereits 17 Stunden nach Materialzugabe vorliegt.

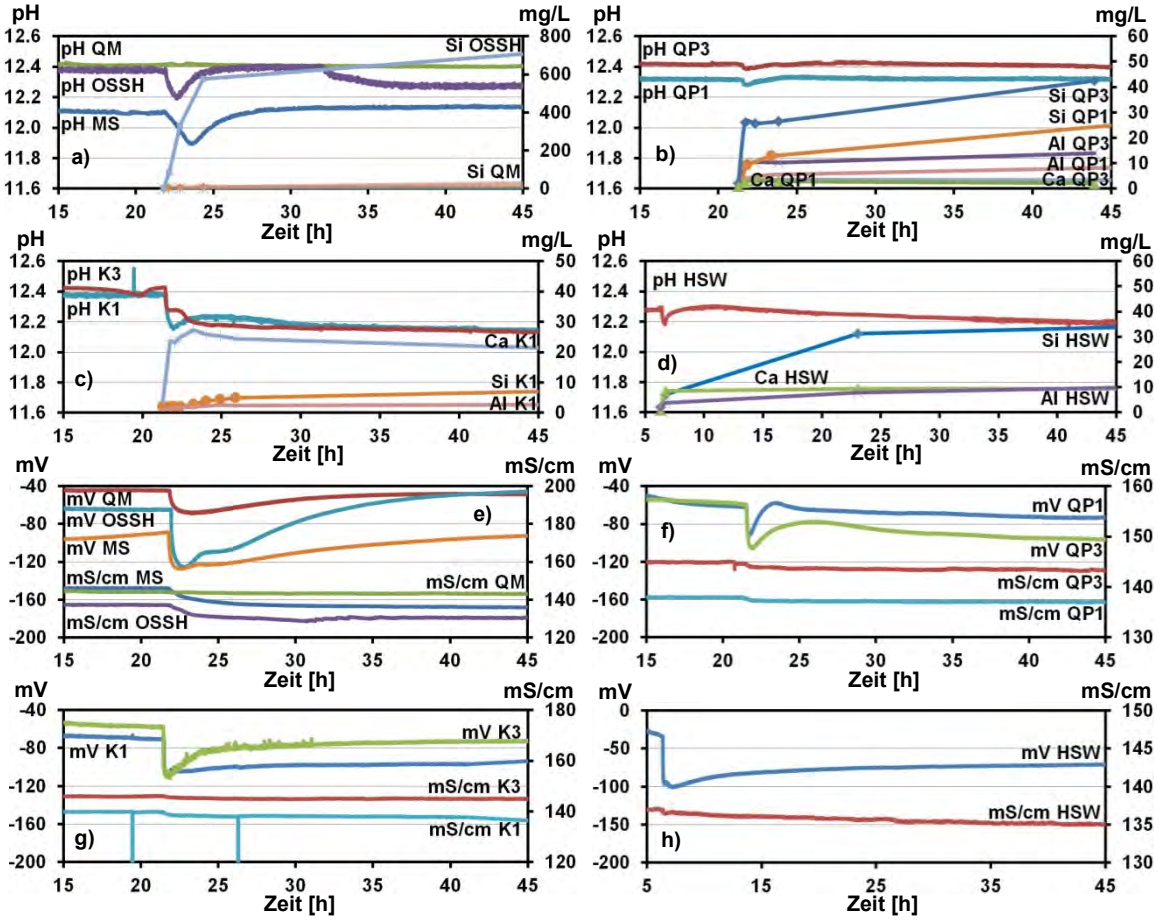


Abb.6a-h: Ergebnisse der Lösungsversuche. Abbildung a-d stellen die pH-Wertverläufe und Mengen gelöster Ionen dar. Die Abbildungen e-h zeigen das Redoxpotential sowie die elektrische Leitfähigkeit. Die Ausbrüche der elektrischen Leitfähigkeit der Probe K1 sind auf die zeitweise Entnahme des Temperaturmessfühlers zurückzuführen.

6. Fazit und Ausblick

Die Konzeption eines Schnellprüfverfahrens für Gesteinskörnungen zur Vorbeugung einer AKR bietet unterschiedliche Herausforderungen. Für eine entsprechende Reaktionsbeschleunigung muss die Gesteinskörnung möglichst fein als Pulver vorliegen. Die Probenpräparation spielt hierbei die wichtigste Rolle, wobei unterschiedliche Gesteinskörnungen je nach Härte unterschiedlich intensiv aufgemahlen werden müssen, um ähnliche Korngrößenbereiche abzudecken. Die Charakterisierung des aufbereiteten Materials hat jedoch gezeigt, dass die Probenpräparation zu vergleichbaren Partikelgrößenverteilungen geführt hat. Ein weiterer wichtiger Parameter für eine Reaktionsbeschleunigung ist das alkalische Milieu. Die angerührten KOH-Lösungen waren stabil und vergleichbar. Ein Einfluss durch CO_2 in Kontakt zu der Lösung konnte anhand der Lösungsversuche nicht bestätigt werden. Es sind allerdings noch weitere

Untersuchungen notwendig, um diese Annahme zu stützen. Der dritte ausschlaggebende Parameter für eine Reaktionsbeschleunigung ist die erhöhte Temperatur. Aufgrund der Sensibilität der Messinstrumente, sind sämtliche Versuche bei 60°C durchgeführt worden. Es wären auch höhere Temperaturen bis zu 80°C anwendbar, allerdings würde sich die Lebenszeit der verwendeten Elektroden in Messbereichen von 1 M KOH deutlich verringern, was zum jetzigen Zeitpunkt der Versuchskonzeption nicht praktikabel ist.
Die Lösungsversuche haben gezeigt, dass es einen Einfluss der Zugabe von Gesteinskörnung als Pulver auf verschiedene Parameter der KOH-Lösung gibt. Während der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit nach Zugabe von QM stabil bleiben, ist eine Veränderung des Redoxpotentials zu beobachten. Diese Veränderung könnte einen physikalischen Effekt zeigen. Die pH-Veränderung bei OSSH und MS mit erneutem Anstieg wird so deutlich von keinen anderen untersuchten Materialien erreicht. Es fällt auf, dass die spezifischen Oberflächen von OSSH und MS deutlich größer sind, als bei den übrigen Gesteinspulvern. Möglich wäre, dass diese pH-Verläufe mit der reaktiven Oberfläche in Zusammenhang stehen. Eine deutliche Korrelation zwischen der Si-Löslichkeit und Kurvenverläufen konnte bei den bisherigen Untersuchungen noch nicht hinreichend festgestellt werden. Hier gilt es die Menge und Art des Versuchsmaterials anzupassen und alle weiteren Einflüsse, wie beispielsweise ein übergeordneter Einfluss der Ca-Löslichkeit oder physikalische Effekte, tiefergehend zu untersuchen.

Literatur

[1] Mehta K. P., Monteiro P. J. H.: *Concrete - microstructure, properties, and materials*, The McGraw-Hill Education, New York, 2013

[2] Mansfeld, T.: *Das Quellverhalten von Alkalisilikatgelen unter Beachtung ihrer Zusammensetzung*, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2008

[3] Norm NF P-18-454, 12-2004. *Béton - Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction- Essai de performance*, Association Française de Normalisation

[4] Abschnitt 5.2, Teil 3 der Neufassung der Alkali-Richtlinie, des DAfStb, Februar 2007

[5] RILEM Recommended Test Method AAR-2, *Detection of Potential Alkali-Reactivity of Aggregates - The Ultra-accelerated Mortar-bar Test*, Materials and Structures 33 (2000) 229, S.283-289, 2000

[6] ASTM C 289-94: *Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Chemical Method)* Aus: The American Society for Testing and Materials (Hrsg.): Annual book of ASTM standards 04.02, Concrete and Aggregates, West Conshohocken, 1998. S.157-163

[7] Bachmann, R., Hünger, K.-J., Scholz, I.: *Entwicklung eines direkten Prüfverfahrens zur Alkalienempfindlichkeitsbeurteilung von Gesteinskörnungen - der BTU-SP-Schnelltest*, Forum der Forschung, ISSN 0947-6989, Jg.: 11, Nr. 20, 2007, S.73-78

[8] Osterhus, L., Schmidt-Döhl, F.: *Verbessertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen basierend auf Lösungsversuchen*, Tagung Bauchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Kassel, 6.-8.10.2014, GDCh Monographie Band 48, ISBN 978-3-936028-86-7, 2014, S.41-44

[9] Franke L.: *DAfStb-Schnelltest auf Alkali-Reaktion*, DAfStb-Forschungsvorhaben V 452, Schlussbericht, Fraunhofer IRB Verlag, ISBN 978-3816779018, 2007

[10] Franke L.: *Schnelltest auf Alkalireaktion für deutsche Beton-Zuschläge*, Forschungsbericht, Fraunhofer IRB Verlag, ISBN 978-3816748861, 2002

Ansprechpartner:

Dipl.-Min. Lennart Osterhus lennart.osterhus@tuhh.de
Technische Universität Hamburg-Harburg
Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie
Eißendorfer Straße 42
21073 Hamburg

R.Tänzer, D. Stephan

AKR-Beständigkeit alkalisch aktivierter Hüttensande - Einfluss der Aktivatorzusammensetzung

Abstract

Das AKR-Potential von alkalisch aktivierten Hüttensandmehlen wurde auf Basis von Mörtelmischungen mit Borosilikatglasperlen untersucht. Bewertungskriterien für das AKR-Potential sind die Dehnung und das dynamische Elastizitätsmodul, ergänzt durch mikroskopische Aufnahmen von Anschliffen und Dünnschliffen der Zone zwischen Borosilikatglasperlen und Bindemittelmatrix. Die Ergebnisse zeigen, dass schädliche Dehnungen von der Art der Alkaliionen (Li, Na, K), der Alkalikonzentration und des Wasserglasmoduls (molares Verhältnis SiO_2/M_2O, M= Li, Na, K) abhängen.

Keywords: AKR-Potential, alkalisch aktivierte Bindemittel, Alkalisilikate

1 Einleitung

Mörtel und Betone mit alkalisch aktivierten Bindemitteln enthalten eine deutlich höhere Menge Alkalien als herkömmliche zementgebundene Systeme. Daher stellt sich die Frage, ob ein erhöhtes Risiko für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) bei diesen Systemen besteht. Einige Veröffentlichungen berichten, dass die Alkalien dauerhaft in die Bindemittelmatrix eingebunden sind und somit nicht mehr für eine AKR zur Verfügung stehen [4, 3]. Dennoch liegen zu diesem Thema nur wenige Ergebnisse vor, was weitere Forschung notwendig macht, um die Akzeptanz dieser Systeme zu erhöhen.

Neben den Methoden, die das AKR-Potenzial von Gesteinskörnungen charakterisieren, gibt es auch zahlreiche Methoden, die das AKR-Potenzial der Bindemittel untersuchen. Bei diesen Methoden werden gezielt Gesteinskörnungen eingesetzt, die bei Anwesenheit von Alkalien und Feuchtigkeit reagieren und somit zu einer AKR führen. Als Körnungen kommen natürliche alkaliempfindliche Gesteinskörnungen, Borosilikatglasscherben (Duranglas®) oder Borosilikatglasperlen zum Einsatz. Die Arbeiten von Ott et al. [6, 7] zeigen, dass Letztgenannte als Referenzmaterial geeignet sind, um das AKR-Potenzial von Zementen in Mörtel- und Betonmischungen zu beurteilen.

2 Rohstoffe und Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchungen wurde ein Hüttensandmehl mit einem Glasgehalt von 99,9 M.-% und einer Blaine Feinheit von 4150 cm²/g verwendet. Die chemische Zusammensetzung wird in Tab. 1 gezeigt.

Tab. 1 Chemische Zusammensetzung des verwendeten Hüttensandmehls

M.-%	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	TiO_2	K_2O	Na_2O	S^{2-}
HSM	36,9	10,9	37,3	11,2	0,3	0,7	0,7	0,3	0,8

Als alkalische Aktivatoren kamen verschiedene Kalium-, Natrium und Lithiumsilikate zum Einsatz. Diese unterschieden sich in ihrem molaren SiO_2/M_2O-Verhältnis (M= Li, Na, K) und ihrem Alkaligehalt. Tab. 2 gibt die Bezeichnungen und Zusammensetzungen an.

Tab. 2 Zusammensetzung und Bezeichnung der alkalischen Aktivatoren

Aktivator-bezeichnung	Mol-Modul SiO_2/K_2O	$n_{Alkali}/m_{Wasserglas}$	M_2O/m_{HSM}	SiO_2/m_{HSM}
	-	mol/kg	M.-%	M.-%
K-WG-0,75 (2)	1,0	2	3,6	1,7
K-WG-1,0 (2)	1,0	2	3,6	2,3
K-WG-2,0 (2)	2,0	2	3,6	4,6
K-WG-2,0 (4)	2,0	4	7,3	9,3
Na-WG-2,0 (2)	2,0	2	2,4	4,6
Li-WG-2,5 (2)	2,5	2	1,2	5,8

Untersuchungen der letzten Jahre ergaben, dass Borosilikatglasperlen als alkalireaktive Gesteinskörnung geeignet sind, um das AKR-Potential von Bindemitteln in Mörteln und Betonrezepturen zu untersuchen [6, 7]. Die in diesen Untersuchungen eingesetzten Perlen hatten einen Durchmesser von 3,5 mm und eine Dichte von 2,23 g/cm³ [7]. Aufgrund der gesinterten Oberfläche waren sie nahezu porenfrei mit einer sehr niedrigen Porosität von 0,18 Vol.-% [7]. Tab. 3 zeigt die chemische Zusammensetzung der Borosilikatglasperlen.

Tab. 3 Zusammensetzung der Borosilikatglasperlen

M.-%	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	K_2O
Borosilikatglasperlen	81,2	12,3	3,1	2,3	0,9

Um das AKR-Potential der alkalisch aktivierten Binder zu bestimmen, wurde eine Mörtelrezeptur in Anlehnung an Ott verwendet [7]. Basis dieser Formulierung war ein Mörtel mit einem Binder/Gesteinskörnungs-Verhältnis von 1/3 und einem Wasser-Bindemittel-Wert von 0,4. 25 Vol.-% des verwendeten Normsandes wurde durch die Borosilikatglasperlen ersetzt. Das Verhältnis von Aktivator zu Hüttensandmehl war in allen Mörteln gleich, lediglich Wasser wurde zu dosiert, um den Wasser-Bindemittel-Wert einzustellen. Somit war auch, mit Ausnahme von K-WG-2,0 (4), in allen Mörteln die Stoffmenge Alkalien bezogen auf das Hüttensandmehl identisch.

Als Bewertungskriterien wurden die Dehnung, das dynamische E-Modul sowie mikroskopische Untersuchungen herangezogen. Um das Dehnungsverhalten der Mörtel zu untersuchen wurden Prismen der Abmessung 4·4·16 cm^3, mit in die Stirnseiten eingelassenen Messzapfen, hergestellt. Abgedeckt durch eine Glasplatte lagerten die Formen 23 ± 1 h bis zum Ausschalen bei 20°C und 65 % rel. Luftfeuchte. Nach dem Entschalen erfolgten die Ausgangsmessungen für Dehnung und Resonanzfrequenz (für die Berechnung des dyn. E-Moduls). Die Prüfkörper wurden gemäß Alkali-Richtlinie des DAfStb [2] in der Nebelkammer bei 40°C und einer rel. Luftfeuchte von 100 % gelagert. Während der ersten 56 Tage wurden Dehnung und Resonanzfrequenz wöchentlich, danach monatlich gemessen. Das Dehnungsergebnis liegt bei zementgebundenen Proben im Allgemeinen nach spätestens zwei Monaten vor [6], die Prüfkörper mit alkalisch aktiviertem Bindemittel wurden aber über einen Zeitraum von 9 bis 12 Monaten beobachtet, um auch verzögerte oder langanhaltende Reaktionen zu beobachten.

Die Dehnung wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\varepsilon = \frac{l_T - l_0}{l_0}$$

ε = Dehnung [mm/m]
l_T = Länge des Prismas zum Zeitpunkt T [m]
l_0 = Länge des Prismas nach dem Ausschalen T=0 [m]

Als kritische Dehnung gilt ein Wert von 0,5 mm/m [6, 9]. Wird diese Grenze überschritten gilt das als Nachweis einer schädigenden AKR im Mörtel.

Um den dyn. E-Modul zu ermitteln, wurde die Resonanzfrequenz mit Hilfe eines LASER-Vibrometers bestimmt. Diese zerstörungsfreie Prüfmethode erlaubt die Prüfung derselben Probe über den Zeitverlauf. Wenn die Länge des Probekörpers und dessen Dichte bekannt sind, kann der dyn. E-Modul nach folgender Formel berechnet werden:

$$E_{dyn} = 4 \cdot f_R^2 \cdot l^2 \cdot \rho$$

E_{dyn} = dynamischer E-Modul [N/mm²]
f_R = Resonanzfrequenz [kHz]
l = Länge des Prismas [m]
ρ = Dichte [kg/m³]

Die Lagerung der Prismen sowie die Messungen von Dehnung und Resonanzfrequenz wurden am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal von Thomas Bohne (Arbeitsgruppe Prof. Wolter) durchgeführt.

Schließlich wurden aus ausgewählten Probekörpern Anschliffe und Dünnschliffe hergestellt und mikroskopisch untersucht (Zeiss Stereomikroskop Typ Stemi SV 11 und Rasterelektronenmikroskop Typ Hitachi S-4000). Ziel war es die Randzone zwischen Borosilikatglasperlen und Mörtelmatrix zu beurteilen und mittels EDX die Zusammensetzung des AKR-Gels zu bestimmen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Dehnung und dyn. E-Modul

Abb. 1 zeigt die Dehnungen der untersuchten Mörtel. Eine kritische Dehnung wird bei 0,5 mm/m erreicht [6, 9]. Mit Ausnahme des Mörtels mit K-WG-2,0 (4) zeigen alle Mörtel ein anfängliches Schwinden, das in gewissem Maß für alkalisch aktivierte Mörtel typisch ist [1, 8]. Nach dem anfänglichen Schwinden schwanken die Dehnungen der Mörtel mit K-WG-2,0 (2) und Li-WG-2,5 (2) in einem Bereich von ± 0,25 mm/m, steigen aber im Verlauf der Lagerung nicht an. Die Mörtel mit K-WG-1,0 (2) und Na-WG-2,0 (2) quellen nach dem anfänglichen Schwinden wieder. Nach 12 bzw. 15 Wochen überschreiten sie den kritischen Grenzwert der Dehnung. Aufgrund der kontinuierlich ansteigenden Dehnungskurve ist zu vermuten, dass ein weiteres Quellen zu erwarten ist. Das zeigt, dass das Dehnungsverhalten nicht wie bei Zementen nach 2 Monaten vorliegt, sondern sich das Dehnungsverhalten in Abhängigkeit vom Aktivator auch danach noch ändern kann. Der Mörtel mit K-WG-2,0 (4) dehnt sich von Beginn an und übersteigt den Grenzwert von 0,5 mm/m nach 21 d. Nach 2 Monaten pendelt sich die Dehnung auf ca. 0,7 mm/m ein. Interessant sind die Ergebnisse des Mörtels mit K-WG-0,75 (2). Dieser Mörtel ist zu Beginn auf -0,25 mm/m geschwunden und dann minimal expandiert und erreichte so wieder den Basiswert von 0,0 mm/m, der daraufhin konstant bleibt.

Die Reaktion der Alkalien aus dem Aktivator mit den Borosilikatglasperlen kann nach 7d durch eine entsprechende Dehnung beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass sich die Neigung alkalisch aktivierter Mörtel zu schwinden mit der Dehnung durch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion überlagern. Im Fall von K-WG-0,75 (2) gleichen sich Schwinden und Quellen nahezu vollständig aus.

Bei unterschiedlichen Alkalien in den Wassergläsern, aber gleichen molaren Alkaligehalten bezogen auf das Hüttensandmehl, kann ein deutlich unterschiedliches Dehnungsverhalten beobachtet werden. Während der Mörtel mit Li-WG-2,5 (2) deutlich auf -1,5 mm/m schwindet, beginnt der Mörtel mit Na-WG-2,0 (2) nach 28 d zu expandieren, wohingegen der Mörtel mit K-WG-2,0 (2) nur auf -0,5 mm/m schwindet.

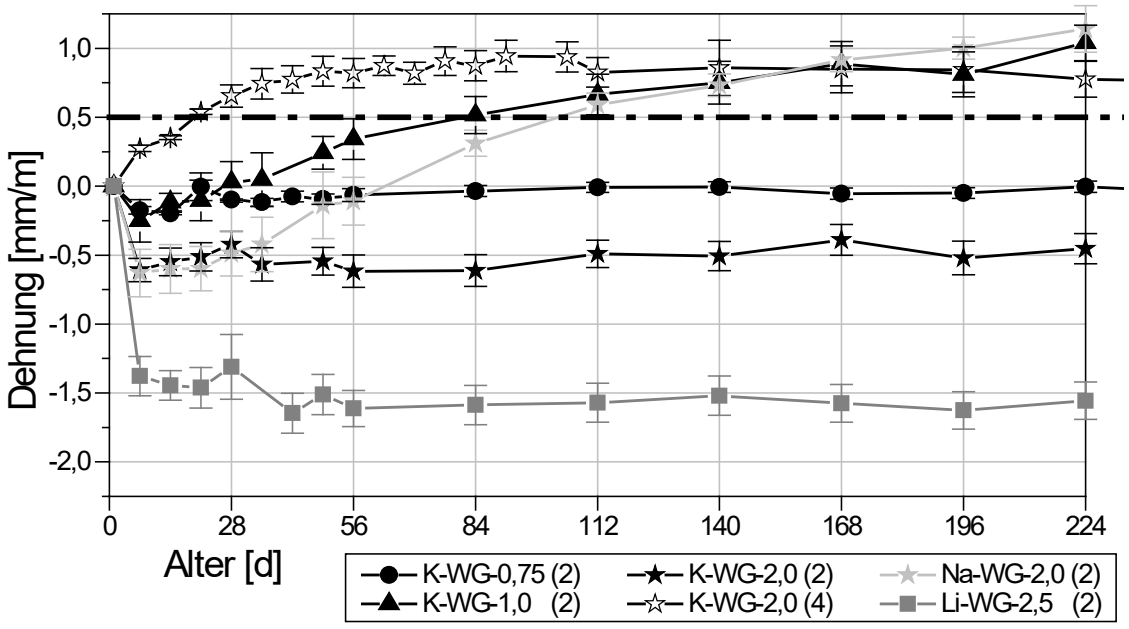


Abb. 1 Dehnung von Mörteln mit unterschiedlichen alkalischen Aktivatoren

In Abb. 2 werden die dynamischen E-Moduli der unterschiedlichen Mörtel dargestellt. Während der ersten 7 Tage wurde ein starker Anstieg des dynamischen E-Moduls verzeichnet. Dieser beruht auf der fortschreitenden Hydratation und einer Steigerung der Festigkeit. Ungeschädigte Mörtelproben zeigen einen Anstieg im E-Modul, der sich einem Endwert annähert. Eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion führt aufgrund der Bildung von Silica-Gel zu einem Quellen, was Rissbildung in der Gefügestruktur und einen Einbruch im dynamischen Elastizitätsmodul zur Folge hat.

Der E-Modul des Mörtels mit K-WG-0,75 (2) steigt innerhalb der ersten 7 Tage auf 35.000 N/mm² und bleibt die folgenden 8 Monate konstant. Die Mörtel mit K-WG-1,0 (2) und Na-WG-2,0 (2) zeigen nach 3 Wochen einen Einbruch des E-Moduls von 2.500 N/mm². Nach 4 Monaten beginnt der E-Modul bei dem Mörtel mit K-WG-1,0 (2) wieder anzusteigen. Die E-Moduli der Mörtel mit K-WG-2,0 (2) und Li-WG-2,5 (2) steigen kontinuierlich und weisen keine Einbrüche des E-Moduls auf, was auf eine intakte Gefügestruktur hinweist. Der Mörtel mit K-WG-2,0 (4) zeigte die stärkste Dehnung innerhalb der ersten Wochen (siehe Abb. 1) und einen Abfall des E-Moduls nach 7 Tagen von fast 5.000 N/mm². Nach einem Monat steigt der E-Modul erneut.

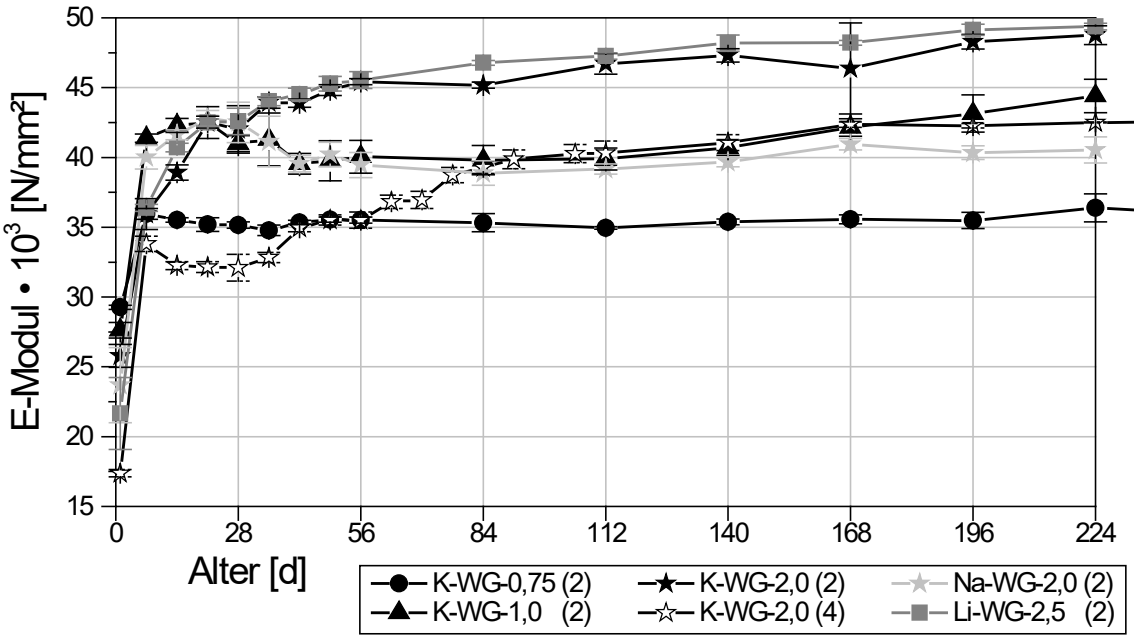


Abb. 2 Dyn. E-Modul von Mörteln mit unterschiedlichen alkalischen Aktivatoren

3.2 Mikroskopische Aufnahmen der Randzone zwischen Matrix und Borosilikatglasperlen

In Abb. 3 links ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffes des Mörtels mit K-WG-2,0 (4) dargestellt. Dieser Aktivator enthält die doppelte Stoffmengenkonzentration an Kalium im Vergleich zu den anderen Aktivatoren. Die Glasperle ist mehrfach gerissen und der Außenbereich gesplittert, sodass die Glasperle vollständig zerstört ist. Es gibt keine klare Trennung mehr zwischen Glasperle und Matrix. Das deutet auf eine intensive Alkali-Kieselsäure Reaktion zwischen den Alkalien aus dem Aktivator und den Borosilikatglasperlen hin.

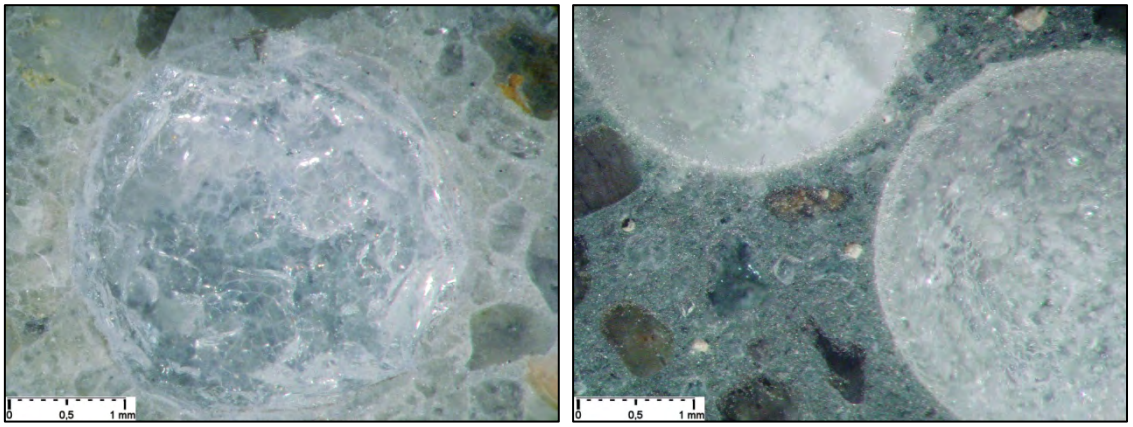


Abb. 3 Auflichtmikroskopie von Anschliffen der Mörtel mit K-WG-2,0 (4) links und K-WG-0,75 (2) rechts

In Abb. 3 rechts ist der Mörtel mit K-WG-0,75 (2) dargestellt. Dieser Mörtel zeigte nur ein geringes aber nicht schädliches Quellen. Die Borosilikatglasperlen sind intakt. Da die Matrix eine grünliche Farbe hat, kann der scharfe Umriss der Glasperlen sehr gut erkannt werden. Es ist möglich durch die Glasperlen den rauen Reaktionsrand zu erkennen. Das zeigt, dass auch hier eine Reaktion zwischen dem alkalireichen Binder und den Glasperlen stattgefunden hat, bei der die Oberfläche der Perlen angelöst wurde und so eine dichte Bindung zwischen Perle und Matrix entstanden ist.

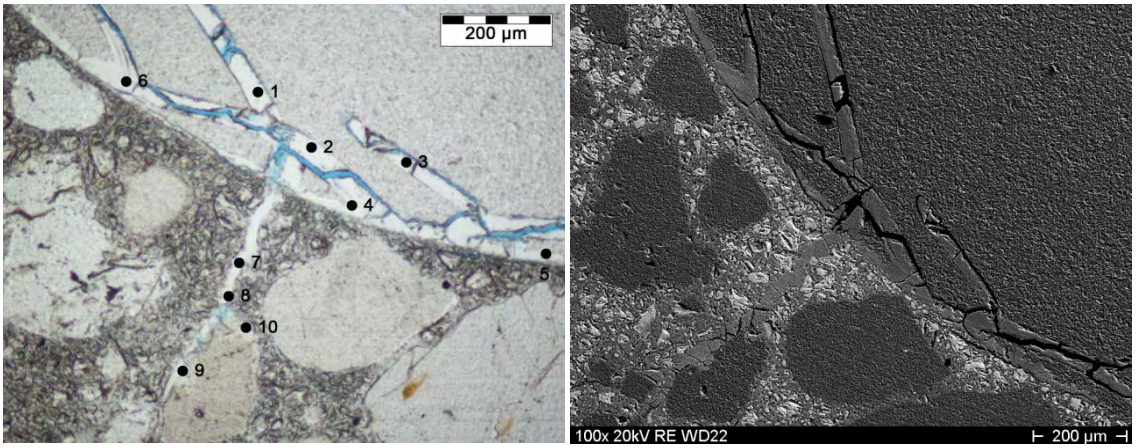


Abb. 4 Dünnschliff des Mörtels mit K-WG-2,0 (4), links: Durchlichtmikroskopie, rechts: Rasterelektronenmikroskopie RE-Bild

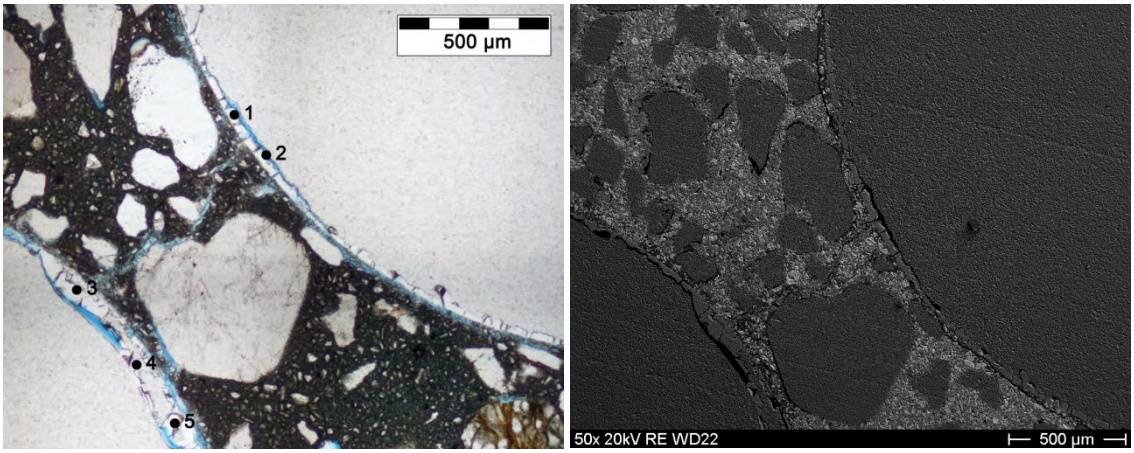


Abb. 5 Dünnschliff des Mörtels mit K-WG-0,75 (2), links: Durchlichtmikroskopie, rechts: Rasterelektronenmikroskopie RE-Bild

In Abb. 4 und Abb. 5 sind Aufnahmen von Dünnschliffen der Mörtel mit K-WG-2,0 (4) und K-WG-0,75 (2) dargestellt. Die gerissene Glasperle im Mörtel mit K-WG-2,0 (4) ist in Abb. 4 zu sehen. Die Risse in der Perle sind mit AK-Gel gefüllt, das sich auch in der Randzone zwischen Glasperle und Matrix gebildet hat. Senkrecht von der Oberfläche der Perle führt ein Riss in die Matrix hinein. Abb. 4 links zeigt, an welchen Stellen EDX-Untersuchungen durchgeführt wurden, um die Zusammensetzung des AK-Gels zu bestimmen. Die gemittelten Ergebnisse bezogen auf das Dreistoffsystem SiO_2-CaO-Na_2O+K_2O sind in Tab. 4 angegeben. Die Zusammensetzung des Gels variiert je nach Umgebung. Während das AK-Gel in der Glasperle überwiegend aus SiO_2 und

Na_2O+K_2O besteht, steigt der Gehalt an CaO je näher sich das Gel im Bereich der Matrix befindet, da dort die Verfügbarkeit des Calciums aus dem Hüttensandmehl höher ist. Im Riss durch die Matrix liegt der CaO-Gehalt bei fast 30 M.-%. Nach Mansfeld [5] können Gele bei CaO-Gehalten von 5 bis 30 M.-% schädliche Quelldrücke aufbauen.

In Abb. 5 ist der Mörtel mit K-WG-0,75 dargestellt. An den Rändern der Glasperle ist auch hier Gel zu erkennen, das durch die Reaktion der Alkalien des Aktivators mit den Glasperlen entstanden ist. Gemäß Tab. 4 liegt der CaO-Gehalt des Gels bei knapp 2 M.-% und damit unterhalb des quellfähigen Bereichs nach Mansfeld [5]. Das bestätigt die Erkenntnisse der Dehnungsmessung, die bei diesem Mörtel keine schädliche Expansion ergab.

Tab. 4 Gemittelte Zusammensetzung verschiedener AK-Gele in Mörteln mit K-WG-2,0 (4) und K-WG-0,75 (2) (siehe Abb. 4 und Abb. 5)

	K-WG-2,0 (4)			K-WG-0,75 (2)
M.-%	Gel Glas (1-3)	Gel Rand (4-6)	Gel Riss (7-10)	Gel Rand (1-5)
SiO_2	76,3 ± 1,2	74,7 ± 1,5	64,0 ± 2,0	74,1 ± 1,0
CaO	2,6 ± 1,2	6,3 ± 2,6	27,9 ± 2,8	1,9 ± 1,2
Na_2O+K_2O	21,1 ± 0,3	19,0 ± 1,2	8,1 ± 1,4	24,1 ± 0,5

4 Zusammenfassung

In diesem Artikel wurde das AKR-Potential alkalisch aktivierter Hüttensandmehle an Mörtelmischungen mit Borosilikatglasperlen untersucht. Zur Bewertung wurden die Dehnung und der dynamische E-Modul herangezogen sowie zusätzlich mikroskopische Aufnahmen zur Charakterisierung der Randzone zwischen Bindermatrix und Perlen verwendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Reaktion zwischen den Alkalien aus dem Aktivator und den Borosilikatglasperlen stattfindet. Die Dehnung der mit Kaliumwasserglas aktivierten Mörtel nimmt mit steigendem molaren SiO_2/K_2O-Verhältnis sowie mit erhöhter Alkalikonzentration zu. Da sich mit steigendem Wasserglasmodul das Trocknungsschwinden ebenfalls erhöht [1], weisen die gezeigten Ergebnisse darauf hin, dass die Reaktion zwischen Alkalien und Borosilikatglasperlen mit steigendem Wasserglasmodul intensiviert wird. Einen Einfluss auf die Dehnung hat auch die Art des Alkaliions.

Die Bildung von AK-Gelen unterschiedlicher Zusammensetzung konnte nachgewiesen werden. Im Mörtel mit K-WG-2,0 (4) mit der stärksten Dehnung war der CaO-Gehalt deutlich höher als im Mörtel mit K-WG-0,75 (2), der keine schädliche Dehnung zeigte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei einem niedrigen Wasserglasmodul die kritische Dehnung nicht überschritten wird und dass eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion in geringem Maße vorteilhaft ist, da sie das Schwindverhalten der alkaliaktivierten Binder kompensiert.

Danksagung

Die Autoren danken der Woellner GmbH & Co. KG für die Bereitstellung der Wassergläser, Thomas Bohne (AG Prof. Wolter, Universität Clausthal) für die Durchführung der AKR-Prüfungen sowie Dr. Christian Lehmann für die Unterstützung bei den REM-Aufnahmen. Diese Untersuchungen wurden vom BMBF gefördert (Projektnummer: 03X0067G).

Autoren

Dipl.-Ing. Ricarda Tänzer ricarda.taenzer@schomburg.de	Schomburg GmbH & Co. KG Aquafinstraße 2-8 32760 Detmold
Prof. Dr. Dietmar Stephan stephan@tu-berlin.de	TU Berlin, FG Baustoffe und Bauchemie Gustav-Meyer-Allee 25 13355 Berlin

5 Literaturverzeichnis

[1] Atiş CD, Bilim C, Çelik Ö et al. (2009) Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. Con Buil Mat 23(1): 548–555

[2] DAfStb (2007, berichtigt 2010) DAfStb-Richtlinie. Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktionen im Beton

[3] Fernandez-Jimenez A, Puertas F (2002) The alkali-silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate. Cem Concr Res 32(7): 1019–1024

[4] Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fernandez-Jimenez A (2007) Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. Cem Concr Res 37(2): 175–183

[5] Mansfeld T Das Quellverhalten von Alkalisilikatgelen unter Beachtung ihrer Zusammensetzung. doctoral thesis, Universität, Bauhaus

[6] Ott C (2008) Entwicklung einer Referenzkörnung für die Alkali-Kieselsäure-Reaktion. doctoral thesis, Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld

[7] Ott C, Wolter A (2009) Borosilicate glass beads as reference aggregate for the alkali-silica reaction. CI 7(5): 82–93

[8] Palacios M, Puertas F (2007) Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. Cem Concr Res 37(5): 691–702

[9] Sprung S, Sylla H- (1997) Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit und Wasseraufnahme von Betonzuschlagstoffen. ZKG Int.(2): 63–74

Reschke, Th., Seyfarth, K., Giebson, C., Ludwig, H.-M.

Vermeidung einer betonschädigenden AKR bei langlebigen Wasserbauwerken

1. Einleitung

Bei Wasserbauwerken aus Beton wie Schiffsschleusen, Wehranlagen, Sperrwerken etc. sind aufgrund der i.d.R. massigen Bauteile und der permanenten Durchfeuchtung optimale Reaktionsbedingungen für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) gegeben. Bei Bauwerken im Meerwasserbereich und Bauteilen mit Tausalzeinwirkung nimmt das AKR-Risiko durch eine Alkalizufuhr von außen noch zu. Da eine AKR oft sehr langsam verläuft, können Schäden auch nach Jahren oder Jahrzehnten der Nutzung auftreten. Bei AKR-Schäden ist eine Instandsetzung der betroffenen Bauteile i.d.R. nicht möglich, wenn überhaupt, kann nur der weitere Schadensprozess gestoppt bzw. verlangsamt werden. Im Hinblick auf die bei Wasserbauwerken angestrebte lange Nutzungsdauer von 100 Jahren sind AKR-Schäden besonders kritisch zu werten, da nach Schadensbeginn meist noch ein langer Nutzungszeitraum ansteht. Für Verkehrswasserbauwerke bestehen daher zur Vermeidung von AKR-Schäden zusätzliche Anforderungen, welche aus Grundsatzuntersuchungen der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) abgeleitet wurden. Im Rahmen dieser Untersuchungen führte das F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (FIB) der Bauhaus-Universität Weimar u.a. AKR-Performance-Prüfungen an vier wasserbautypischen Betonzusammensetzungen durch.

2. Untersuchungskonzept

Zunächst wurden die vorgesehenen Gesteinskörnungen petrographisch charakterisiert und Untersuchungen zur Beurteilung der Alkalireaktivität mit verschiedenen Schnelltests im Vergleich zum Betonversuch mit Nebelkammerlagerung gemäß Alkali-Richtlinie [1] durchgeführt und bewertet. Als Gesteinskörnungen wurden Lockergesteine (Sande, Kiese) aus dem mitteldeutschen Raum ausgewählt, bei welchen z.T. eine langsame Reaktionscharakteristik vermutet wurde (Typ „slow/late“). Nachfolgend wurde die Eignung von vier wasserbautypischen Betonzusammensetzungen, welche unter Verwendung der vorgenannten Gesteinskörnungen und verschiedenen Zementen hergestellt wurden (Tab. 1), mit Hilfe von AKR-Performance-Prüfungen bewertet.

Tab. 1: Eckwerte der untersuchten Betonzusammensetzungen

Beton		Beton 1	Beton 2	Beton 3	Beton 4
Parameter	Einheit				
Gesteinskörnung	---	GK1	GK2	GK3	GK4
Zementart	---	CEM III[1]	CEM I[2]	CEM II[3]	CEM I[2]
Zementgehalt	kg/m³	360	350	430	335
$Na_2O_{äq}$ Zement	M.-%	0,85	1,09	0,93	1,09
w/z-Wert Beton	---	0,45	0,46	0,40	0,48
Luftgehalt Beton	Vol.-%	1,5	5,5	1,5	5,5
Gesamtalkaligehalt Beton	kg $Na_2O_{äq}$/m³	3,06	3,82	4,00	3,65

[1] CEM III/A 32,5 N-LH/NA [2] CEM I 42,5 N [3] CEM II/A-M (S-LL) 42,5 N

3. Durchgeführte Untersuchungen

Die Gesteinskörnungen wurden hinsichtlich ihrer Alkalireaktivität petrographisch und gemäß [1] mit Schnelltests (Referenz- und Alternativverfahren) sowie mit dem Betonversuch mit Nebelkammerlagerung charakterisiert. Zusätzlich wurde ein chemischer Schnelltest (BTU-SP gemäß [2]) durchgeführt. Anschließend wurde das AKR-Schädigungspotential der vier Betonzusammensetzungen durch AKR-Performance-Prüfungen mittels FIB-Klimawechsellagerung (FIB-KWL gemäß [3] und [4]) unter Einwirkung einer NaCl-Lösung (Feuchtigkeitsklasse **WA**) und vergleichend unter Einwirkung von Wasser (Feuchtigkeitsklasse **WF**) beurteilt. Abschließend erfolgten verifizierende lichtmikroskopische Untersuchungen an Betondünnschliffen.

4. Ergebnisse und Diskussion
4.1 Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen

Die Ergebnisse der **petrographischen Charakterisierung** der Kiese sind in Tab. 2 zusammengestellt. In den Kiesen 2/8 liegt der Anteil an Flint und Kieselschiefer, der zu 100 % als alkalireaktiv angesehen wird, bei 3 bis 6 M.-%. In dem hier nicht weiter differenzierten Rest sind darüber hinaus Anteile langsam und spät reagierender Bestandteile (insb. Quarz, Quarzit, Grauwacke, Rhyolith) enthalten. In den Kiesen 8/16 liegt dagegen der Anteil potentiell alkalireaktiver Bestandteile zwischen 35 und 42 M.-%. Dabei werden erfahrungsgemäß 50 % an Quarz, Grauwacke, Quarzit und Rhyolith sowie 100 % an Flint und Kieselschiefer als potentiell alkalireaktiv angenommen.

Tab. 2: Zusammensetzung der Kiese aus GK1, GK2, GK3 und GK4

Bestandteile in M.-%	GK1		GK2		GK3		GK4	
	2/8	8/16	2/8	8/16	2/8	8/16	2/8	8/16
Quarz*	n.b.	49,8	n.b.	52,5	n.b.	49,9	n.b.	46,7
S/G/Q [1;]*	n.b.	13,3	n.b.	---	n.b.	---	n.b.	---
Sandstein	n.b.	---	n.b.	6,0	n.b.	10,5	n.b.	9,2
Quarzit*	n.b.	---	n.b.	5,2	n.b.	---	n.b.	---
Quarzit/Grauwacke*	n.b.	---	n.b.	---	n.b.	11,9	n.b.	13,5
Kristallin [2]	n.b.	11,7	n.b.	18,7	n.b.	18,8	n.b.	9,0
Kalkstein	n.b.	9,3	n.b.	3,6	n.b.	---	n.b.	6,4
Rhyolith*	n.b.	6,2	n.b.	---	n.b.	---	n.b.	9,3
Flint**	n.b.	**3,7**	n.b.	**4,9**	n.b.	**4,1**	n.b.	**1,4**
Kieselschiefer**	n.b.	**3,1**	n.b.	**5,5**	n.b.	**0,3**	n.b.	**4,4**
Siltstein	n.b.	2,8	n.b.	3,5	n.b.	---	n.b.	---
Basalt (Splitt)	n.b.	---	n.b.	---	n.b.	4,5	n.b.	---
Flint /Kieselschiefer**	**5,3**	---	**5,9**	---	**3,0**	---	**4,0**	---
sonstige***	94,7	---	94,1	---	97,0	---	96,0	---
potentiell alkalireaktiver Anteil		**ca. 42**		**ca. 39**		**ca. 35**		**ca. 41**

[1] Sandstein/Grauwacke/Quarzit [2] Plutonit/Metamorphit
* davon werden erfahrungsgemäß jeweils 50 % als potentiell alkalireaktiv angenommen
** davon werden erfahrungsgemäß jeweils 100 % als potentiell alkalireaktiv angenommen
*** Quarz, Quarzit, Grauwacke, Rhyolith, Sandstein, Kalkstein, Tonstein, Kristallin

Bei allen 4 untersuchten Gesteinskörnungen wurden bei der petrographischen Charakterisierung größere Anteile potentiell alkalireaktiver Bestandteile gefunden, welche für eine genauere Bewertung weitere Prüfungen an Mörteln und Betonen erforderlich machten. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind vergleichend in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Ergebniszusammenstellung der Prüfungen an den Gesteinskörnungen

	GK1		GK2		GK3		GK4	
	2/8 mm	8/16 mm	2/8 mm	8/16 mm	2/8 mm	8/16 mm	2/8 mm	8/16 mm
***BTU-SP-Schnelltest** [2] (SP_{AKR} > 0)**								
SP_{AKR}	2,18	2,45	2,14	3,55	-0,89	-1,08	1,99	2,73
***Schnellprüfverfahren** Alkali-Richtlinie [1] Referenzverfahren (Dehnung ≥ 1,0 mm/m)**								
ε in mm/m	1,91	1,55	1,86	1,95	1,91	2,00	2,07	1,92
***Mörtelschnelltest** Alkali-Richtlinie [1] Alternativverfahren (Dehnung ≥ 1,5 mm/m)**								
ε in mm/m	2,28	2,11	2,05	2,00	2,25	2,19	1,99	2,18
***Betonversuch** Alkali-Richtlinie [1] (Dehnung > 0,6 mm/m; Rissweite w ≥ 0,20 mm)**								
ε in mm/m	0,82		0,60		0,43		0,59	
w in mm	0,55		0,40		0,40		0,55	

* *Bedingung für Alkalireaktivität*

Die Beurteilung der Alkalireaktivität erfolgte zunächst durch verschiedene **Schnelltest-verfahren**. Dabei wurden für die Gesteinskörnung GK3 verfahrensabhängig unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Gemäß dem chemischen Schnelltest BTU-SP [2] wäre die Gesteinskörnung GK3 als alkaliunempfindlich einzustufen. Beide Schnelltests nach Alkali-Richtlinie ergaben hingegen für alle Gesteinskörnungen kritische Dehnungswerte, welche eine weitergehende Untersuchung im Betonversuch erforderlich machten.

Bei dem für die Bewertung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen maßgeblichen **Betonversuch mit Nebelkammerlagerung** nach [1] werden sowohl die infolge AKR initiierte Dehnung an Betonbalken (10 x 10 x 50 cm³), als auch die Treibrissbildung an massigen Proben (Würfel mit 30 cm Kantenlänge) über einen Zeitraum von 9 Monaten erfasst und bewertet.

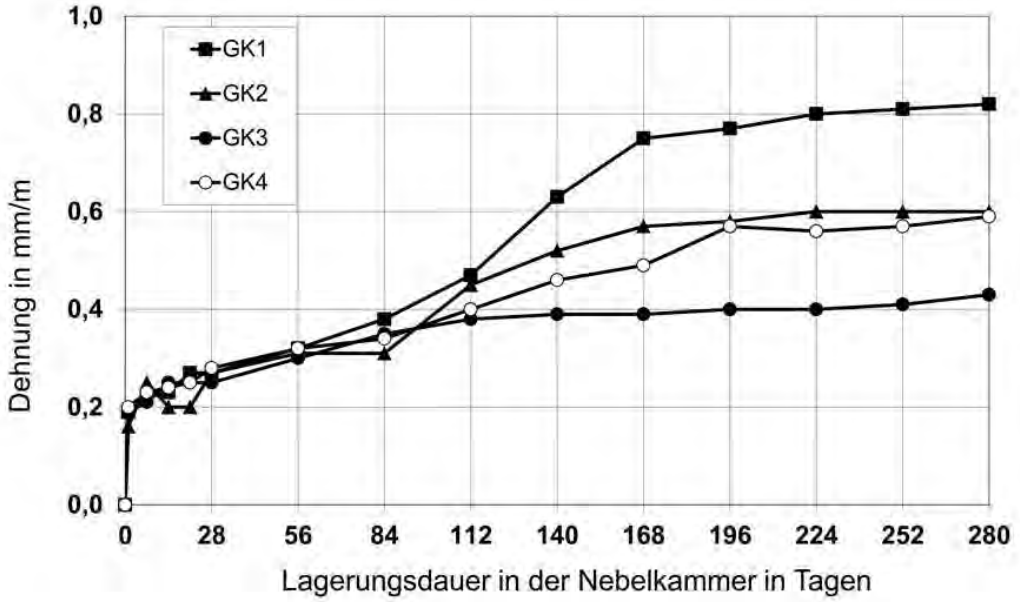


Abb. 1: Dehnungsverlauf der Balken beim Betonversuch mit Nebelkammerlagerung [1]

Der Dehnungsverlauf der Betonbalken beim Betonversuch mit Nebelkammerlagerung ist in Abb. 1 dargestellt. Unstrittig kritische Dehnungswerte wurden nur bei der Gesteinskörnungen **GK1** erreicht. Bei der Gesteinskörnung **GK2** wurde der Grenzwert von 0,6 mm/m gerade erreicht, bei der Gesteinskörnung **GK4** lag die Dehnung nach 9 Monaten knapp unterhalb des Grenzwertes. Bei der Gesteinskörnung **GK3**, welche gemäß BTU-SP-Schnelltest als alkaliunempfindlich einzustufen wäre, trat nahezu kein Dehnungsanstieg auf. Trotz dieser insgesamt geringen Dehnungen wurden bei allen 4 Gesteinskörnungen an den massigen Probekörpern (30-er Würfel) stärkere Rissbildungen festgestellt, welche anhand der aufgetretenen Rissbreiten eine Zuordnung zur Alkaliempfindlichkeitsklasse EIII-S bedingen (Abb. 2).

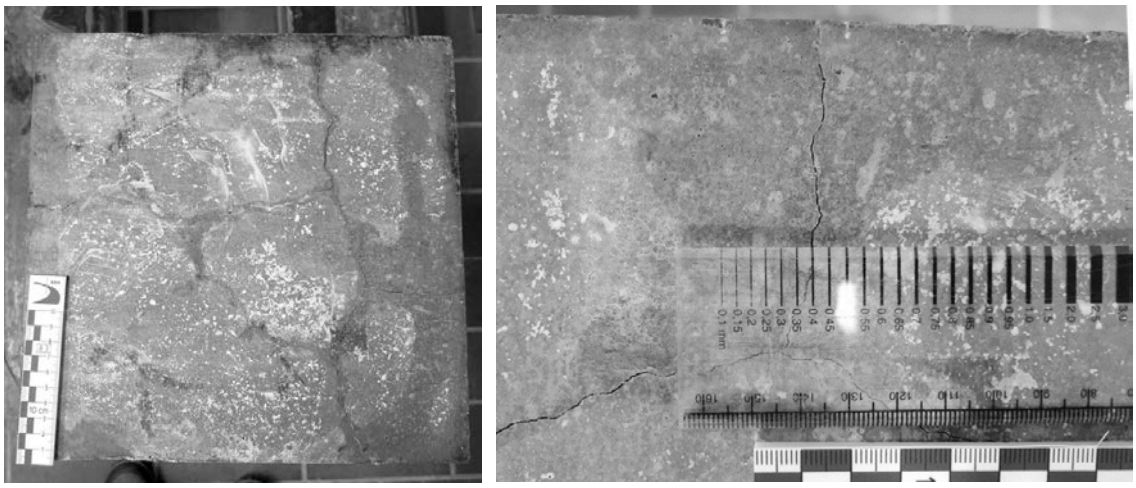


Abb. 2: Rissbild am Würfel GK3 trotz nur geringer Dehnung der Balken im Betonversuch mit Nebelkammerlagerung [1]

4.2 AKR-Performance-Prüfung mittels FIB-Klimawechsellagerung

Die AKR-Performance-Prüfungen an den in Tab. 1 beschriebenen Betonzusammensetzungen wurden am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (FIB) der Bauhaus-Universität Weimar durchgeführt. Der Temperaturverlauf für einen Zyklus der FIB-Klimawechsellagerung ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

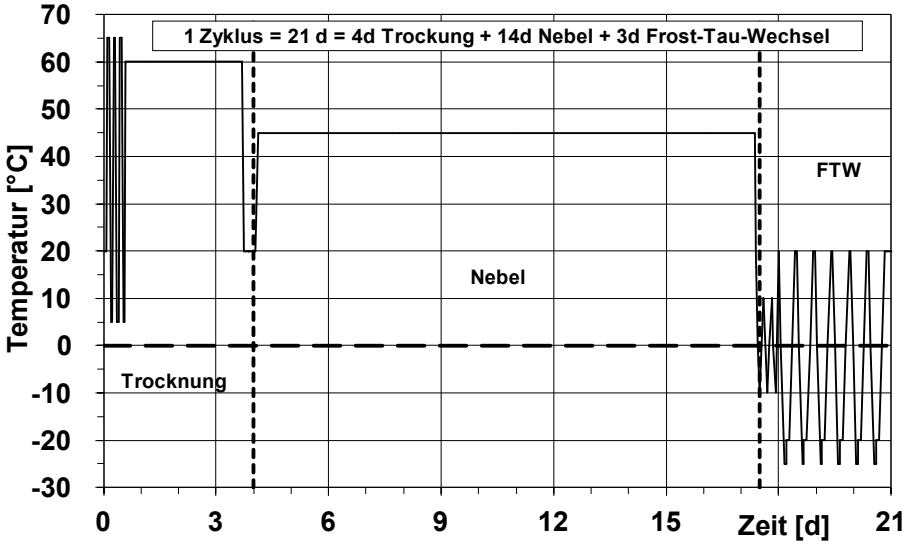


Abb. 3: Temperaturverlauf während eines kompletten Zyklus der FIB-Klimawechsellagerung

Jeder Zyklus der FIB-Klimawechsellagerung besteht aus Trocknungsphase, Nebelphase und Frost-Tau-Wechselphase und dauert 21 Tage. Details zum Untersuchungsablauf können [3], [4] entnommen werden. Als Probekörper wurden je Betonzusammensetzung 6 Balken mit den Abmessungen 10 x 10 x 40 cm³ hergestellt. Die Balken wurden an den Stirnseiten mit Messzapfen für die Dehnungsmessung versehen sowie an der Oberseite durch Ankleben eines Moosgummistreifens eine Aufstandsfläche für die Beaufschlagung mit Prüfflüssigkeit (Wasser oder 3,6 %-ige NaCl-Lösung) geschaffen. Abweichend vom üblichen Präparationsverfahren wurden für die hier durchgeführten Untersuchungen auch die Seitenflächen der Balken mit Al-Butylband abgeklebt. Dadurch sollte sich, ähnlich wie in der Praxis bei Wasserbauwerken, ein gerichteter Feuchtestrom von der Ober- zur Unterseite der Balken, d.h. von der Wasser- zur Luftseite ausbilden können. Für jede Betonzusammensetzung wurde außerdem ein Würfel mit 30 cm Kantenlänge hergestellt. Die Würfel wurden ebenfalls für die Beaufschlagung mit Prüflösung präpariert, ein Abkleben der Seitenflächen erfolgte aber nicht.

Mit den in Abb. 3 beschriebenen Prüfzyklen wurde bei den Betonen 2, 3 und 4 im Alter von 7 Tagen, beim Beton 1 (langsame Festigkeitsentwicklung) im Alter von 28 Tagen nach der Herstellung begonnen. Unter Berücksichtigung der bei Wasserbauwerken sehr langen geplanten Nutzungsdauer wurde die Zyklenanzahl von regulär 12 auf 16 erhöht. Die Bewertung erfolgte unter Berücksichtigung der Dehnung nach 16 Zyklen, des Dehnungsanstiegs zwischen dem 12. und 16. Zyklus sowie in Kombination mit den nachfolgenden lichtmikroskopischen Untersuchungen an Betondünnschliffen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 anhand der Dehnungen der Betonbalken jeweils für die normale Feuchtebeanspruchung **WF** (Einwirkung Wasser, Dehnungsgrenzwert 0,4 mm/m) sowie für die Prüfung unter Alkalizufuhr von außen **WA** (Einwirkung 3,6 %-ige NaCl-Lösung, Dehnungsgrenzwert 0,5 mm/m) vergleichend dargestellt.

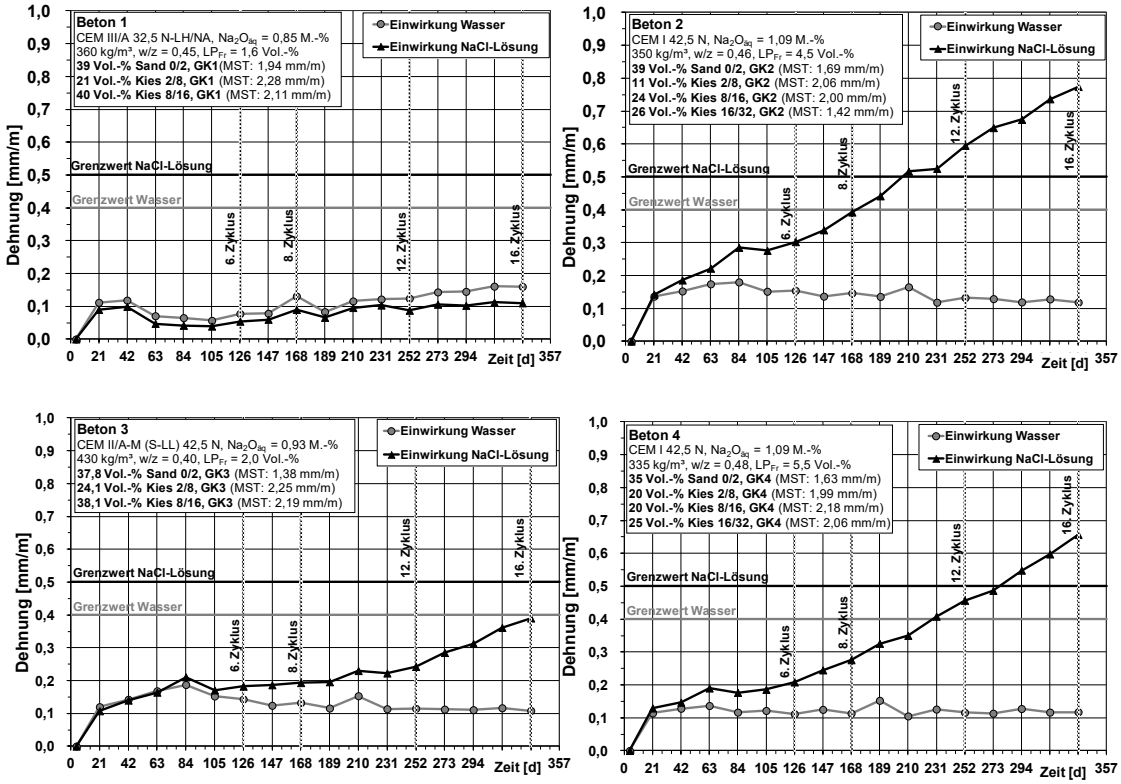


Abb. 4: Dehnungsverläufe während der FIB-Klimawechsellagerung für die Betone 1-4 (Balken)

Bei normaler Feuchtebeanspruchung (**WF)** ergaben sich weder anhand der Dehnungen noch anhand der Bewertung der 30-er Würfel Hinweise auf ein AKR-Schädigungspotential der Betone. Bei zusätzlicher Alkalizufuhr von außen (**WA)** unterscheidet sich das Ergebnis in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung:

- Der **Beton 1** zeigte keinerlei Auffälligkeiten. Durch die Verwendung eines Hochofenzementes mit NA-Eigenschaft konnte trotz der offensichtlich alkalireaktiven Gesteinskörnung GK1 eine betonschädigende AKR wirksam verhindert werden.
- Für den **Beton 3** ergaben sich durch die bis zum Ende der Prüfdauer langsam ansteigende Dehnung zwar Hinweise auf ein mögliches AKR-Schädigungspotential, die Dehnung ist jedoch insgesamt so gering, dass Rissbildungen am Bauwerk kaum zu erwarten sind. Dies deckt sich einerseits mit dem Ergebnis des Betonversuchs mit Nebelkammerlagerung, dass eine vergleichsweise geringere Reaktivität der Gesteinskörnung GK3 erwarten lässt. Andererseits wirkt sich auch die Verwendung des hüttensandhaltigen CEM II-Zementes hinsichtlich AKR-Vermeidung begünstigend aus.
- Bei den **Betonen 2 und 4** ist dagegen ein sehr deutlicher Dehnungsanstieg zu verzeichnen, der nach dem 10. Zyklus (Beton 2) bzw. unmittelbar nach dem 12. Zyklus (Beton 4) zu einer Überschreitung des Dehnungsgrenzwertes führte. Bei Erreichen hoher Dehnungsendwerte (> 0,5 mm/m) muss erfahrungsgemäß auch am Bauwerk mit Rissbildungen infolge AKR gerechnet werden. Entsprechend wurde auch an den massigen 30-er Würfeln eine beginnende Rissbildung detektiert. Dieses Ergebnis erscheint plausibel, da in beiden Fällen ein CEM I-Zement mit einem hohen Na_2O-Äquivalent (1,09 M.-%) eingesetzt wurde und sich durch die Alkalizufuhr von außen offenbar ein kritischer, reaktionsauslösender Alkaligehalt im Beton einstellte.

4.3 Lichtmikroskopische Untersuchung an Dünnschliffen

Für jeden Beton wurde nach Ende der FIB-Klimawechsellagerung (16. Zyklus) jeweils ein Dünnschliff aus einem Balken unter Einwirkung von Wasser (**WF**) und aus einem Balken unter Einwirkung von NaCl-Lösung (**WA**) hergestellt und polarisationsmikroskopisch untersucht. Durch diese Untersuchungen konnten die Ergebnisse der Dehnungsmessungen prinzipiell bestätigt werden, d.h. die gefundenen AKR-Merkmale korrespondierten eindeutig mit der Betonzusammensetzung (Gesteinskörnung, Alkaligehalt, Zementart) und den AKR-relevanten Randbedingungen (Alkalizufuhr):

- Beim **Beton 1** wurden keine AKR-Merkmale festgestellt. Beim **Beton 3** zeigten sich nur unter Einwirkung von NaCl-Lösung erste AKR-Merkmale in Form von AKR-Gel in Poren, speziell im Zusammenhang mit gestressten Quarzkörnern, aber auch Flintkörnern, führten aber nicht zu Gefügeschädigungen.
- Bei den **Betonen 2 und 4** zeigten sich dagegen AKR-Merkmale bereits ohne Alkalizufuhr (Anlöseerscheinungen, geringe Gelbildung in Poren). Bei zusätzlicher Alkalizufuhr traten diese Merkmale dann deutlich verstärkt auf (Poren mit AKR-Gel gefüllt) und es zeigten sich eindeutige Gefügeschädigungen (Rissbildungen von Körnern und in der Matrix, teilweise mit AKR-Gel gefüllt). AKR-betroffene Kiesbestandteile waren neben Flint und Grauwacke gestresste Quarz-, Rhyolith-, Kieselschiefer- und Sandsteinkörner (Abb. 5).

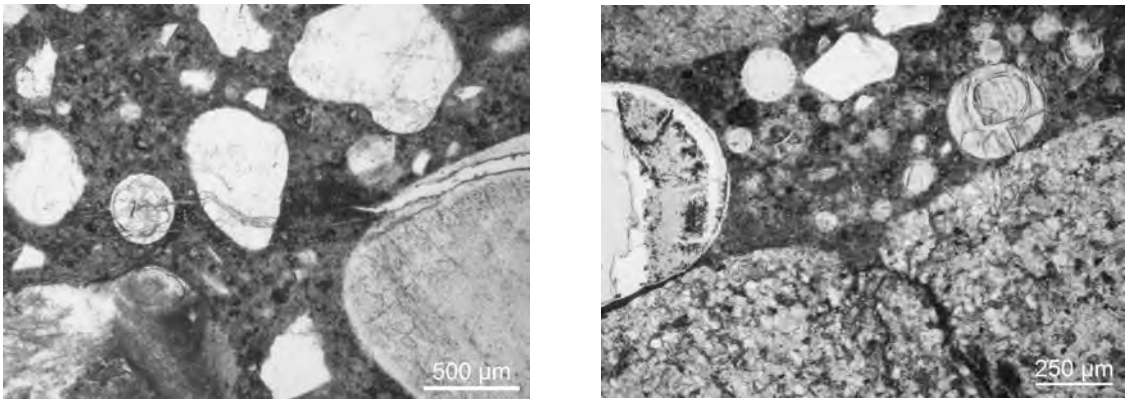


Abb. 5: Dünnschliffaufnahme **Beton 2** (links, Kieselschiefer) und **Beton 4** (rechts, Grauwacke) Rissbildungen im Gesteinskorn und Gelansammlungen in Poren und Rissen

5. Zusammenfassung

5.1 Bewertung von Gesteinskörnungen

Die Vorgehensweise zur Bewertung alkalireaktiver Gesteinskörnungen gemäß Alkali-Richtlinie [1] erwies sich grundsätzlich als geeignet. Bei der **petrografische Charakterisierung** wurden verschiedene potentiell alkalireaktive Kiesbestandteile erkannt. Die **Schnelltests** nach [1] erwiesen sich in diesen Fällen auch bei den „slow/late"-Gesteinen als zuverlässig, um eine Vorauswahl im Hinblick auf weitergehende Untersuchungen zu treffen. Dagegen wurde mit dem **BTU-SP-Schnelltest** eine Gesteinskörnung (GK3) nicht als alkalireaktiv erkannt. Maßgebend für die Bewertung der Alkalireaktivität waren die anschließenden **Betonversuche mit Nebelkammerlagerung**. Im Rahmen dieser Prüfungen wurden zwar alle vier Gesteinskörnungen als alkalireaktiv erkannt (EIII-S), für die „slow/late"-Gesteine konnte die Zuordnung aber nur anhand der Rissbildungen an den massigen 30-er Würfeln erfolgen. Bei Hinweisen auf Gesteinsarten vom Typ „slow/late" sollen daher Ergänzungen zum Verfahrensablauf bei den Betonversuchen mit Nebelkammerlagerung erprobt werden. In Abhängigkeit von erkennbaren Anfangsschädigungen sollte (sofern nach 9 Monaten keine sichere Zuordnung möglich ist) die Prüfdauer entsprechend verlängert werden:

a) Bei Dehnungen unterhalb des Grenzwertes, die aber zwischen dem 6. und 9. Lagerungsmonat einen Anstieg zeigen, ist die Prüfung der Balken und Würfel über die vorgeschriebenen 9 Monate hinaus zu verlängern, bis keine weitere Zunahme der Dehnung mehr stattfindet bzw. die Grenzwerte (Dehnung oder/und Rissweite) überschritten werden.

b) Bei Dehnungswerten im Grenzbereich (> 0,5 mm/m) und/oder nennenswerter Rissbildung an den Würfeln (Netzrisse w > 0,1 mm) ist die Prüfung der Balken und Würfel über 9 Monate hinaus um mindestens 3 Monate zu verlängern.

Andererseits zeigten verschiedene Untersuchungen bereits, dass bei einer Verlängerung der Prüfdauer bis zu 2 Jahren auch mit einer erhöhten Auslaugung zu rechnen ist und nicht zuverlässig ein weiterer Anstieg der Dehnungen stattfindet [6], [7].

5.2 Bewertung von Betonen durch AKR-Performance-Prüfungen

Hinsichtlich AKR-Vermeidung sollten die AKR-Performance-Prüfungen im Sinne einer Eignungsprüfung eine Bewertung wasserbautypischer Betonrezepturen unter praxisrelevanter Beanspruchung ermöglichen.

Bei der Bewertung des AKR-Schädigungspotentials der Betone für die Feuchtigkeitsklasse **WF** durch AKR-Performance-Prüfungen ohne Alkalizufuhr konnte die Wirksamkeit der in [1] vorgegebenen vorbeugenden Maßnahmen (Begrenzung Alkaligehalt) grundsätzlich bestätigt werden. Bei den AKR-Performance-Prüfungen mit Alkalizufuhr von außen für die Feuchtigkeitsklasse **WA** wurde dagegen bei den CEM I-Betonen (Beton 2 und 4) trotz moderater Zementgehalte eine AKR ausgelöst. Die Untersuchungen belegen damit anschaulich, dass eine betonschädigende AKR bei alkalireaktiven Gesteinskörnungen nicht nur vom Ausgangsalkaligehalt des Betons (Alkaligehalt Zement, Zementgehalt), sondern auch von der Zementart und vom Alkalieintrag während der Nutzung abhängt. Im Hinblick auf die sehr langen Nutzungsdauern von Verkehrswasserbauwerken unter durchgehend reaktionsbegünstigenden Bedingungen ergibt sich daraus insbesondere unter Einwirkung von Tausalzen bzw. Meerwasser ein Schadensrisiko, welches über die für eine Nutzungsdauer von maximal 50 Jahren ausgelegten vorbeugenden Maßnahmen in [1] nicht ausreichend abgedeckt ist.

Um über die Verwendbarkeit alkalireaktiver Gesteinskörnungen im Beton solcher Wasserbauwerke entscheiden zu können, wird daher unabhängig von einer Begrenzung des Ausgangsalkaligehalts generell für die vorgesehenen Betonzusammensetzungen die Durchführung von AKR-Performance-Prüfungen mit Alkalizufuhr empfohlen.

Literatur

[1] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Hrsg.: Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Ausgabe Februar 2007.

[2] Bachmann, Hünger, Scholz, Hahn: BTU-SP-Schnelltest zur Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen. Beton 59 (2009), Heft 4, S. 138-143.

[3] Stark, J., Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. 2. Auflage, Springer-Verlag (2013).

[4] Giebson, C.: Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel. Dissertation, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2013).

[5] Sims, I., Nixon, P.: RILEM Recommended Test Method AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates - Petrographic method. Materials and Structures 36 (2003), pp. 480-496.

[6] Schmidt, K.: Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton. Dissertation, Technische Universität München (2009).

[7] Breitenbücher, R.: Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkali-Zufuhr, Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), S. 2.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Thorsten Reschke
Bundesanstalt für Wasserbau
Kußmaulstraße 17
76187 Karlsruhe
thorsten.reschke@baw.de

Dipl.-Ing. Katrin Seyfarth
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
katrin.seyfarth@uni-weimar.de

Sorvacheva Y., Petrova T., Chistiakov E.

Alkali-silica reaction problems in Russian Federation

Abstract

Experience of exploitation of concrete and reinforced concrete structures has shown that the destructive processes in the concrete can arise in the absence of any external aggressive factors, and long-term monitoring of their condition has showed that the destructions were caused by processes occurring within the body of the concrete due to the interaction of alkalis of cement with amorphous silica contained in the aggregate.

Research of questions of internal corrosion of the concrete and methods for its prevention is one of the main directions of activities for ensuring of the durability of concrete and reinforced concrete structures around the world.

The reasons of the destruction of reinforced concrete constructions in Russia were analyzed by using national methods for assessing of the potential reactivity of aggregate in this paper.

Chemical and petrographic analyzes of coarse and fine aggregates of several fields of Russian Federation were conducted; probability of alkali-silica reaction in concrete by accelerated test method as well as long-term test method was investigated; the microstructure of cores-samples which were selected from the structure was studied.

1. Indroduction

Publication of the information by American scientist T. Stanton about the destruction of a number of structures which were built in the period from late 1920 to the beginning of the 1940s in California (Virginia) has changed the existing representation of researchers around the world about chemical inertness of natural aggregates for concrete and marked the beginning of numerous studies in the field of the alkali-aggregate reaction in the concrete [1].

Cases of destruction of hydraulic structures caused by the reaction between the alkalis from cement and amorphous silica from aggregate for the first time in the territory of Russian Federation (formerly the Soviet Union) was identified in 1961, and first in our country generalizing work on alkali-silica reaction in the concrete was performed and published in 1962 [2,3].

At the same time an information about the destruction of concrete and reinforced concrete structures in several European countries was continued to appear: the destruction of the bridge in Luebeck city in northern Germany, of reinforced concrete sleepers in Switzerland, of airfield pavements in the United States, of bridge footing, surface of highway and other transportation structures in the vicinity of the city Izmir (Turkey) and others. [4-6].

Soviet scientists have analyzed the content of alkalis in the clinkers of 72 cements of domestic manufacturers in the early 1970s, that allowed them to divide their on the 5 conventional groups (Fig. 1). According to the results of research was found that only

30% of the Soviet Union factories have produced the cements with less alkalis content than currently existing limit in 0.6% [7].

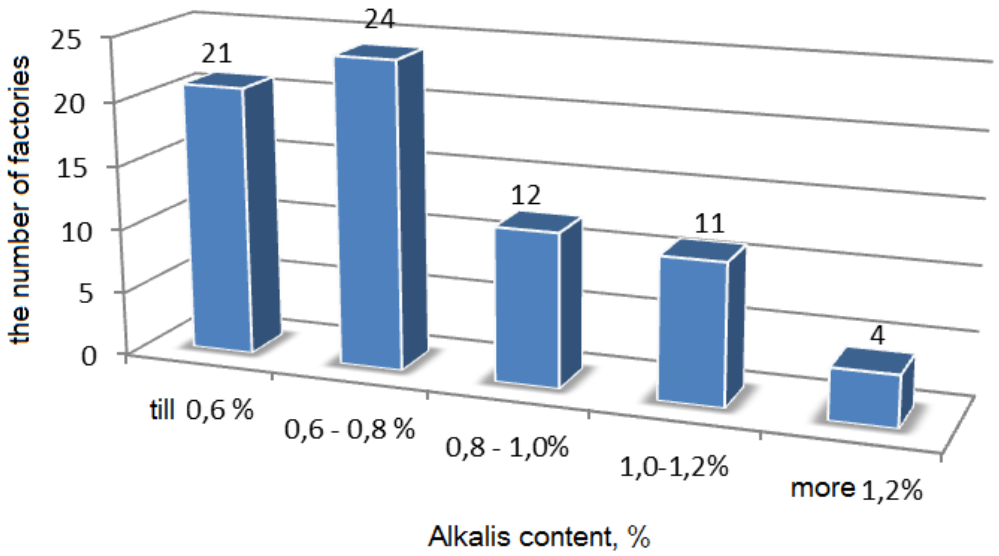


Fig. 1: The alkalis content in the cements from various manufacturers of the Soviet Union according to the data of 1973

Soviet scientists carried out a series of works on the evaluation of concrete and reinforced concrete structures in composition of which were potentially reactive aggregates in the North of the Volga region in 1968 (Fig. 2) [8].

Signs of the alkali-aggregate reaction of the concrete in the samples taken from the dam across the Sviyaga river in Ulyanovsk after 8 years of operation were discovered - cracks width from 0.2 mm to 1.3 mm and an alkali-silica gel in the pores and contact zones between the cement stone and aggregates.

Fig. 2: The dam across the river Sviyaga, Ulyanovsk

Signs of destruction were also observed in the interior part of spray cooling pond, which was built in 1946, below the water level, and the internal part of wall of modular cooling tower after 10 years of operation [8].

Further a compulsory analysis of the potential reactivity of coarse and fine aggregates have been made for making a decision about the use of Portland cement or slag Portland cement in the manufacture of concrete mixture during the construction of hydro power plants such as the Krasnoyarsk HPP, Volzhskaya HPP, Saratov HPP etc.

2. Requirements for materials for the production of reinforced concrete sleepers

Based on experimental data and evaluation of operated concrete constructions was found that in most cases when were used the cements with alkali content more than 0.6% in recalculation of Na2O, have been found characteristic of destruction of concrete structures. In this regard, in number of national and European regulations, the allowable limit of the alkali content in cements is applied equal 0.6%.

In studies of aggregates was used chemical method for determining the amount of soluble in alkalis silica. The critical value was taken equal 50 mmol/L. Subsequently, with the accumulation of experimental data, it was found that among the minerals and rocks containing more than 50 mmol/L of soluble in alkalis silica, some materials do not cause any risk of deformation of the concrete. Therefore a question arises not only about the need to strictly control the alkalis content in the cement and amorphous silica in aggregates, but also about the compatibility evaluation of the used materials.

Requirements for materials for the manufacture of sleepers in the Russian Federation are installed in OST 32.152-2000 "Prestressed concrete sleepers for railways 1520 mm in Russian Federation. General technical conditions" and GOST 10629-88 "Prestressed concrete sleepers for the railways of 1520 mm. Technical conditions". Their comparison with the technical requirements adopted in Europe for similar designs in the EN 13230, leads to the conclusion that in our country they are softer and, in particular, do not include information about the possible manifestation of alkali-aggregate reaction in the concrete and reinforced concrete structures. In turn, European regulations require the obligatory definition of alkali resistance of fine and coarse aggregates.

Cements with different chemical and mineralogical composition, alkalis content are delivered to the company producing sleepers for the Russian railways. The minimum content of alkalis in recalculation in Na2O corresponds to 0.5, the maximum - 1.2, that in two times exceed the allowable limit of the content of alkalis in the cement which was recommended to European manufacturers for ensure safe use of the reactive aggregates.

Often there is no information about the content of amorphous silica varieties, soluble in alkalis in passports for aggregates supplied to the manufacturer. However, there were cases of structural damage caused by improper combination of alkalinity cements and aggregates.

3. Analysis of the reasons of the destruction of concrete sleepers in southern Russia

Authors have carried out a complex evaluation of operating characteristics of reinforced concrete under-rail construction in the south of the Russian Federation after 3 years of operation. The presence of cracks with varying opening width was revealed that can cause a total or partial destruction of construction (Fig. 3, 4).

Fig. 3: Sleepers damages

Fig. 4: Cracks in sleepers

Cores samples have been drilled out the construction and their microscopic study was held in order to establish the causes of the destruction of concrete sleepers on a one of sections of the way (Figure 5, 6).

Fig.5: Pore of the concrete filled with alkali-silica gel (polarizing microscope)

Fig. 6: alkali-silica gel in the pores of the concrete in the contact zone with aggregate (3D microscope)

According to the results of the analysis was revealed that one of the causes of destruction of concrete sleepers is a chemical reaction between the alkalis from cement and silica from aggregates, as evidenced the presence of alkali-silica gel in the pores of the concrete.

To estimate the probability of occurrence of cases of destruction of concrete under-rail constructions have been carried out studies to assess the potential reactivity of the 3 coarse and 1 fine aggregates in combination with 4 types of cements used in the factory for the production of reinforced concrete sleepers in the south of Russia (Table. 1).

Tab. 1:
Results of expansion deformation of the mortar / concrete according to accelerated (acc.) / long-term (lng.) method

Materials	PC1 R_2O=0,62%		PC2 R_2O=0,76%		PC3 R_2O=0,89%		PC4 R_2O=1,19%	
	Expansion deformation, %							
	acc.	lng.	acc.	lng.	acc.	lng.	acc.	lng.
G1 SiO_2=8,1 mmol/L	0,017	0,018	0,023	0,0290	0,034	0,032	0,041	0,037
G 2 SiO_2=12,1 mmol/L	0,026	0,019	0,030	0,055	0,059	0,060	0,079	0,063
G 3 SiO_2=38,1 mmol/L	0,04	0,023	0,09	0,07	0,14	0,095	0,27	0,108
Sand SiO_2=63,5 mmol/L	0,064	–	0,101	–	0,108	–	0,111	–

The results of studies according to the accelerated mortar test method during 14 days and the long concrete test procedure during 1 year are shown in Figures 7 and 8 respectively.

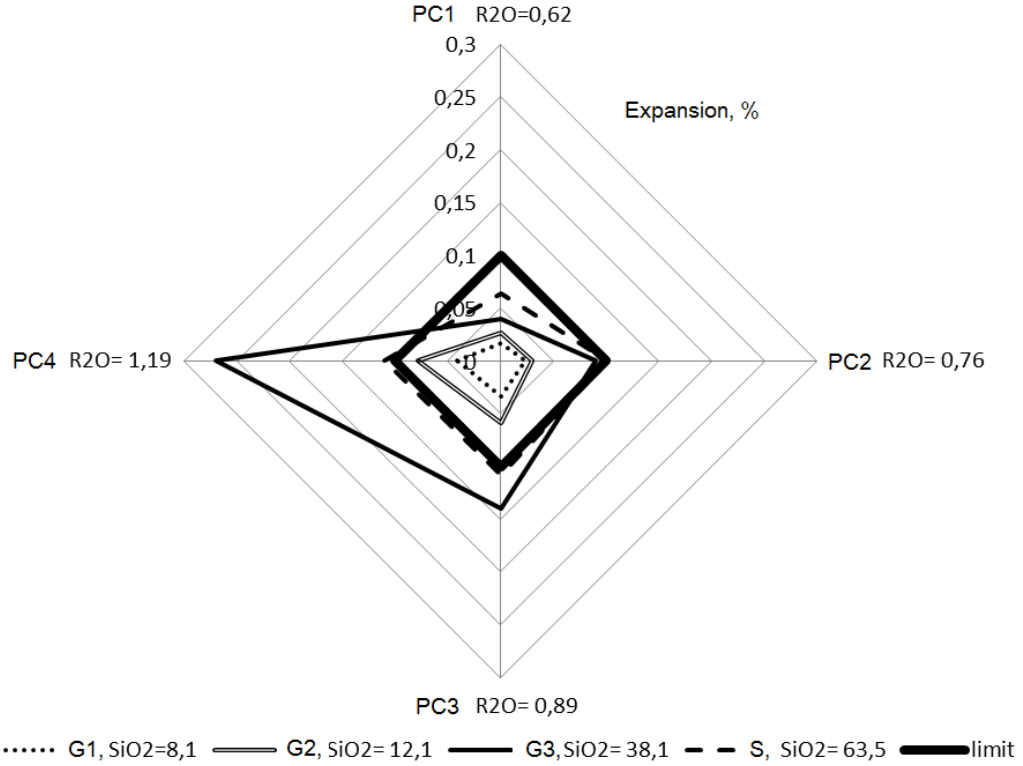


Fig. 7: Relative deformation expansion of the mortar by the method of accelerated tests

Sand and gravel G3 are reactive with alkalis of cements PC3 and PC4 which used in the factory for the production of concrete sleepers according to results of accelerated tests. Potentially there is a probability of alkali-silica expansion in concrete mixture based on the sand, gravel G3 and Portland cement PC2. Long-term tests of concrete samples during 1 year were conducted to confirm the results

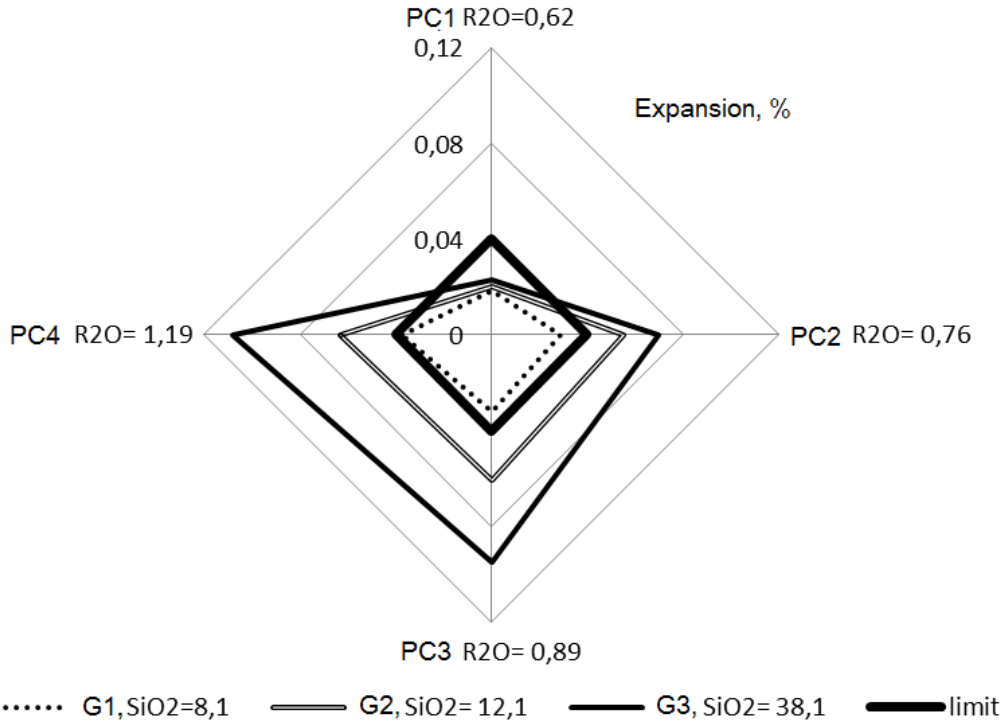


Fig. 8: Relative deformation expansion of the concrete by the method of long-term tests using sand content of amorphous silica - 63.5 mmol / L

The highest probability of appearance of alkali-silica reaction in concrete is in combination of gravel G3 and PC2, PC3, PC4 when used sand P with the content of 63.5 mmol / L amorphous silica as a fine aggregate (deformation of expansion was 0.07%, 0.095 % and 0.108%, respectively, at the established limit in 0.04%).The use of gravel G2 in combination with the same cements also can cause the chemical reaction between the alkalis from cements and silica from aggregate.

4. Conclusions

Reinforced concrete sleepers laid on the railway at south of Russia and destroyed after three years of operation, were produced based on Portland cement with content R2O 0,89% (PC3) and coarse (G3) and fine (S) aggregates with the content of amorphous silica 38,1 mmol/L and 63.5 mmol/L, respectively.

Conducted laboratory studies assessing of potential reactivity of aggregates in combination with the cement used in factories for the production of concrete products using accelerated and long-term test methods confirm that the cause of the destruction of concrete under-rail construction in southern Russia is a reaction between the alkalis from cement and silica from aggregate.

Pores of the concrete, completely filled with alkali-silica gel - the product of a chemical reaction between the alkalis from cement and silica from aggregate clearly displayed on the picture made by 3D microscope. The surface of the gel coated by cracks, it indicates the presence of internal stresses in the concrete and beginning of destruction of the gel structure, that in the presence of moisture on the surface of concrete can lead to cracking of the matrix binder, and then whole structure.

One of the possible ways to minimize the probability of alkali-aggregate reaction is the replacement of concrete sand for less reactive fine aggregate, which was evaluated on compatibility with used cements.

The durability of reinforced concrete under-rail structures is determined by the interaction and interference of various factors, basic of which are the operating conditions, resistance to freeze-thaw, the occurrence of reaction between the alkalis from the cement and silica from aggregate associated with the incompatibility of the raw materials for the manufacture of concrete etc.

The understanding of the process of internal and external development and the destruction of prestressed concrete sleepers and prediction and prevention of these phenomena needed to ensure of their high durability.

Acknowledgements
The study was funded by the Committee for Science and Higher Education of Government of St. Petersburg by grant for young scientists.

References

[1] Royak G.S., 1959. Alkalis in cements and resistance of the concrete. *Concrete and reinforced concrete (in Russian).* Vol. 7, pp. 295-299.

[2] Ponomarev I.F., Azelickaya R.D., 1961. Study of concrete based on the alkali content cement and aggregates with active silica. *Concrete and reinforced concrete (in Russian).* Vol. 8, pp. 370-373.

[3] Moskvin V.M., Royak G.S.,1962. Corrosion of concrete under the action of alkali cement on the silica of aggregates. Moscow. *Publishing House of Construction, Architecture and Building Materials* (in Russian). 210 p.

[4] Jensen, V., Merz, C.: Alkali-aggregate reaction in Norway and Switzerland – survey investigations and structural damage. In: Broekmans, M.A.T.M. and Wigum, B.J. (eds.): Proceedings of the 13th ICAAR, Trondheim, Norway (2008), pp. 785-795.

[5] Bodeker, W.: Alkalireaktion im Bauwerksbeton – Ein Erfahrungsbericht. Deutscher Ausschuss fur Stahlbeton (DAfStb), Heft 539, Berlin (2003).

[6] Özge Andiç-Çakır, Oğuzhan Çopuroğlu, Tetsuya Katayama: A review of alkali-silica reactivity in Turkey: a case study from Izmir, west Anatolia: Proceedings of the 14th ICAAR, Austin, Texas, USA (2012), 10 pp.

[7] Astahova M.A.,Tureckiy A.M., Shteyert N.P., 1970. Dependence of technical properties of Portland cement from alkali content. Cement. Vol. 2, pp. 24-28.

[8] Malyshev N.I., Novozhilova N.P., 1968. Destruction of concretes based on the reactive aggregate. *Concrete and reinforced concrete (in Russian)*. Vol. 4, pp. 21-23.

[9] Morozova N.N., Hozin V.G., Mateyunas A.I., Zaharova N.A., Akimova E.P., 2005. The problem of alkaline corrosion of concrete in the Republic of Tatarstan and its solutions. *Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Engineering*. Vol. 2, No. 4, pp. 58-63.

Autors:

Ph.D student Yulia Sorvacheva ksmit_pgups@mail.ru
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

D.Sc.(Eng) Tatiana Petrova ksmt@pgups.edu
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

Ph.D student Eduard Chistiakov eduard_chistiakov@mail.ru
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

Breitenbücher, R.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Gesamtüberblick die DFG-Forschergruppe FOR 1498

1. Hintergrund

Schäden an Betonbauwerken infolge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) sind seit Jahrzehnten bekannt. Über Jahre hinweg waren die Untersuchungen hierzu auf Fälle mit interner Alkaliquelle beschränkt. Dabei gelangen die Alkalien ausschließlich über die Betonausgangsstoffe in den Beton.
Bei Taumittel- oder Meerwassereinwirkung kann im Laufe der Nutzung jedoch ein zusätzlicher externer Alkalieintrag stattfinden, der den Verlauf einer AKR in Betonen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen erheblich beschleunigen kann.

Abb.1: Betonfahrbahndecke mit Winterdienst (links) und Offshore-Windenergieanlagen (rechts)

Das Eindringen solcher externer Alkalien in das Betongefüge und damit eine AKR werden darüber hinaus begünstigt, wenn der Beton bereits Mikroschädigungen (Degradation) aufweist. Letztere sind vor allem in Bauteilen zu erwarten, die über längere Zeiträume zyklisch beansprucht werden. Typische Beispiele hierfür sind Offshore-Windenergieanlagen, die durch die Rotoren und Wind zyklisch beansprucht und denen Alkalien durch das anstehende Meerwasser zugeführt werden, sowie Verkehrsflächen, auf die neben dem kontinuierlich überrollenden Verkehr im Winter auch alkalihaltige Taumittel einwirken (Abb. 1). Insbesondere bei Letzteren haben AKR-bedingte Schäden in den vergangenen Jahren zu Unsicherheiten und Diskussionen geführt, da die grundsätzlichen Zusammenhänge, die letztendlich zum Schaden führten, noch nicht hinlänglich bekannt sind (Abb. 2). Ähnliche Erscheinungen sind auch aus anderen Ländern (z.B. USA [1] und Europa [2]) bekannt.

Abb.2: Beginnende AKR im Fugenbereich einer Betonfahrbahndecke (links) und fortgeschrittene AKR einer Betonfahrbahndecke (rechts)

Durch eine AKR werden die mechanischen Kennwerte des Betons (Steifigkeit, Festigkeit, Bruchenergie usw.) beeinflusst, was sich in erheblichem Maß auf die weitere Nutzung auswirkt. Diese Besonderheiten einer AKR unter kombinierten Einwirkungen zeigen sich auch in den Regelwerks-Diskussionen. So war die Feuchteklasse WS, die genau diesen Fall „Alkalizufuhr von außen + starke dynamische Beanspruchung“ abbildet, bei der Überarbeitung der DAfStb-Richtlinie „Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton“ in die Fassung 2007 neu aufgenommen worden. Bereits nach kurzer Zeit (2010) wurde diese durch Berichtigung aus dem Regelwerk wieder herausgenommen, gerade weil noch viele Punkte ungeklärt sind.

Bei den meisten allgemeinen Betonanwendungen (ohne äußere Alkalizufuhr) kann durch Verwendung von entsprechenden Zementen mit niedrigem wirksamem Alkaligehalt (NA-Zemente) eine AKR weitgehend verhindert werden. Im Gegensatz dazu kann bei externer Alkalizufuhr eine AKR in schädigendem Ausmaß alleine durch die Verwendung von alkaliarmen Zementen nicht mehr zuverlässig verhindert werden. Solche Zemente können meist nur zu einer Verzögerung des Schadens um einige Jahre beitragen.

Bei Betonfahrbahndecken spielen die zyklisch wiederkehrenden Verkehrslasten eine wesentliche Rolle. Diese können auch unterhalb der Kurzzeitfestigkeit eines Werkstoffes zu einem Versagen infolge Ermüdung führen. Daher wird bei zyklisch belasteten Bauteilen zwischen Kurzzeitfestigkeit, Zeitfestigkeit und Dauerschwingfestigkeit unterschieden. Das Versagen tritt in Abhängigkeit der Amplitude der Belastung entweder schon nach wenigen tausend oder aber erst nach mehreren zig-Millionen Lastwechseln auf. Im Zuge der Ermüdung kommt es zu Gefügeauflockerungen, es bilden sich feinste Mikrorisse im Betongefüge aus. Diese sind nur wenige µm breit. Mit zunehmender Degradation nimmt in erster Linie die Rissanzahl zu und weniger die Risslänge und Breite. Der typische s-förmige Verlauf einer Betondegradation ist in Abbildung 3 dargestellt. Innerhalb der ersten Lastzyklen fällt die Steifigkeit des Betons zunächst stark ab, bevor sich dieser Abfall stabilisiert. Erst zum Versagen des Probekörpers steigt der Steifigkeitsabfall wieder an. Bezüglich einer AKR begünstigen solche Gefügeauflockerungen v.a. das Eindringen von extern anstehenden alkalihaltigen Lösungen.

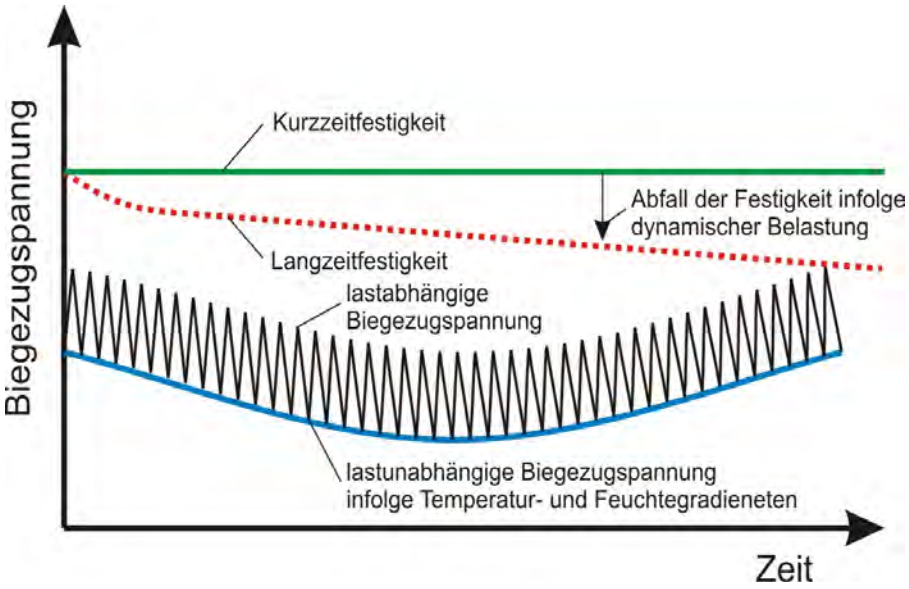


Abb.3: Veränderliche Beanspruchung einer Betonfahrbahndecke (rechts)

Dabei werden die extern einwirkenden Alkalien neben einer direkten kapillaren Saugwirkung vor allem durch rasch ablaufende Rissbewegungen (Öffnen und Schließen) tiefer in das Betoninnere aufgesaugt bzw. bei verkehrsbeanspruchten Bauteilen durch Überrollungen der Fahrzeuge in das (vorgeschädigte) Betongefüge eingewalkt.

Während die einzelnen Effekte (AKR, zyklische Beanspruchung, thermische und hygrische Zwangsbeanspruchungen) jeweils für sich bereits seit Längerem Gegenstand einschlägiger Studien waren, liegen über die gegenseitigen Beeinflussungen dieser Einwirkungen bislang nur wenige Untersuchungen vor.

Neben den dargelegten Prozessen im Betongefüge wird die AKR auch maßgeblich von den Reaktionen im oder am Gesteinskorn beeinflusst (Abb. 4). Liegen in den groben Gesteinskörnern entweder von Haus aus geogen bedingt Mikrorisse vor, oder werden solche durch Aufbereitungsverfahren herbeigeführt, dringen die Alkalien auch in das Innere der Gesteinskörner ein und beschleunigen von dort aus den Schädigungsfortschritt signifikant.

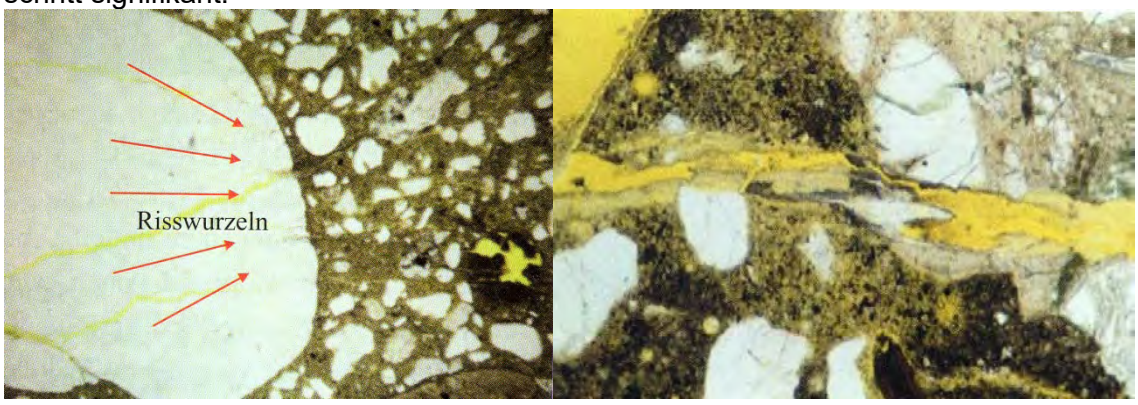


Abb.4: Gesteinskorn mit gelgefülltem Riss (links) Ausweitung der Gelbildung vom Gesteinskorn in die umgebende Matrix (rechts)

Die gemeinhin als alkalireaktiv bekannten Gesteinskörnungen beschränkten sich vor Jahrzehnten auf opal- und flinthaltige Kiese im norddeutschen Küstengebiet. Später wurde auch Grauwacke aus verschiedenen Regionen als potentiell reaktiv erkannt. Zwischenzeitlich sind weitere Gesteine wie Rhyolithe, Oberrheinkiessplitte, Granodiorite usw. hinzugekommen, wobei man in keinem Fall von einer generellen Alkalireaktivität dieser Gesteine ausgehen kann [3]. Bei der Bewertung der Alkalireaktivität der jeweiligen Gesteinskörnungen zeigen sich auch bei den heutigen Untersuchungen vielfach noch Unsicherheiten. Dazu trägt bei, dass sich insbesondere in den letztgenannten Gesteinen eine AKR meist spät und langsam einstellt (Typ „slow/late“). Mitverantwortlich könnte hierfür sein, dass in slow/late-Gesteinen die Bildung von AKR-Gelen durch Vorschädigungen im einzelnen Korn, bspw. durch geogene Beanspruchung oder Aufbereitung, begünstigt wird. Die AKR erfolgt dann primär im Innern des Korns und weniger an dessen Oberfläche. Hierbei ergeben sich verschiedenste Unwägbarkeiten, die eine eindeutige Prognose, insbesondere der Abschätzung wann in situ mit Schäden zu rechnen ist, erheblich erschweren [3, 4, 5].

Insgesamt sind v.a. folgende wesentlichen Fragen derzeit noch ungelöst:

- In welchem Ausmaß entwickeln sich Mikroschädigungen (Mikrorisse) in zyklisch beanspruchten Betonen unter typischen Verkehrs- und Zwangsbeanspruchungen?
- Inwieweit dringen alkalihaltige Taumittellösungen durch Verkehrsbeanspruchungen (Überrollungen von Fahrzeugen, zyklische Rissbewegungen) in Beton mit und ohne Vorschädigungen ein?
- Welche Gesamtbeanspruchung stellt sich unter diesen kombinierten Einwirkungen in befahrenen Betonplatten ein und in welchem Umfang trägt eine AKR zur Ausbildung breiter Risse bei?
- In welchem Umfang und in welcher zeitlichen Abfolge verändert eine AKR die Festigkeits- und Verformungseigenschaften von Beton und damit seine Beanspruchbarkeit?
- Wie wirken sich geogen bedingte Mikrorisse bzw. andere, auch durch die Aufbereitung verursachte Schwachstellen in der Gesteinskörnung auf das Eindringverhalten von Alkalien und in Folge auf das AKR-Schädigungspotenzial im Beton aus?
- Welchen Einfluss haben Struktur und Zusammensetzung der AKR-Gele sowie Löseprozesse im Gesteinskorn auf die Ausbildung von Quelldrücken?
- Welchen Einfluss hat die Korngröße auf die AKR-induzierte Expansion und Schädigung?
- Welche Quelldrücke können AKR-Gele im Beton hervorrufen?

2. Forschergruppe 1498

Um die hierfür relevanten Effekte grundlegend zu erforschen, wurde im Oktober 2011 die Forschergruppe FOR 1498 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) eingerichtet (Federführung: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Baustofftechnik). Im März 2015 wurde eine zweite Förderperiode (für weitere 3 Jahre) bewilligt. In 5 Teilprojekten werden schwerpunktmäßig die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Initiierung und Ausweitung von Vorschädigungen des Betongefüges, des Transports der Alkalien in das Betongefüge sowie des Transports der Alkalien in ggf. vorgeschädigte Gesteinskörner hinein und die dann von innen heraus erfolgende AKR-Gelbildung untersucht. Ebenso werden die Auswirkungen der AKR auf die mechanischen Eigenschaften des Betons erfasst.

- Teilprojekt 1: Externer Alkalieintrag in mechanisch / thermisch vorgeschädigtes Betongefüge. Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Baustofftechnik (Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher)
- Teilprojekt 3: Numerisches Modell zur Beschreibung von Alkalitransport und AKR-induzierter Schädigung in Beton. Ruhr-Universität Bochum – Lehrstuhl für Statik und Dynamik (Prof. Dr. techn. Günther Meschke)
- Teilprojekt 4: Bewertung des Einflusses einer mechanisch induzierten Rissbildung auf den Verlauf der schädigenden AKR mit innovativen Prüftechniken. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (Prof. Dr. rer. nat. Birgit Meng, Dr.-Ing. Frank Weise)
- Teilprojekt 5: Transport- und Lösevorgänge im Gesteinskorn. Bauhaus-Universität Weimar – F.A. Fingerinstitut für Baustoffkunde (Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig)
- Teilprojekt 6: Schadensrisiko und Schadensentwicklung in Betonfahrbahndecken als Folge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Karlsruher Institut für Technologie – Institut für Massivbau und Baustofftechnologie (Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller)

Diese Studien erstrecken sich somit über mehrere Skalen: Auf Mikroebene werden die Prozesse in und um das einzelne Gesteinskorn betrachtet, die Mesoebene erfasst die interaktiven Vorgänge im inhomogenen Werkstoff „Beton“, während auf Makroebene die Auswirkungen einer AKR-bedingten Schädigung auf die mechanischen Eigenschaften des Betons und in Folge auf Betonbauteile (hier: Betonfahrbahndecken) abgebildet werden.

Den offenen Fragen wird in der netzgestützten Forschergruppe wird sowohl experimentell als auch numerisch in enger Abstimmung nachgegangen. Die dabei entwickelten Modelle werden durch die Ergebnisse der Laboruntersuchungen validiert.

3. Ziel

Zahlreiche in der Literatur vorzufindenden Untersuchungen zur AKR in Beton sind entweder überwiegend anwendungsorientiert, z.B. Analysen von diversen Schadensfällen, oder beziehen sich auf Untersuchungen zu bestimmten Ausgangsstoffen. Grundlagenorientierte Studien zu den häufig anzutreffenden Fällen, bei denen eine AKR nicht alleine zu betrachten ist, sondern Interaktionen zwischen mehreren parallelen Einwirkungen die AKR maßgeblich beeinflussen - und damit mehrere Parameter in unterschiedlicher Intensität zum endgültigen Schaden beitragen - fehlen weitgehend.

Prinzipiell sollen die Auswirkungen einer kombinierten Einwirkung aus zyklischer Belastung und externem Alkalieintrag auf eine AKR, bzw. deren gegenseitige Beeinflussung grundlegend erfasst werden. Die Studien sind dabei schwerpunktmäßig auf die Randbedingungen von befahrenen Verkehrsflächen (Fahrbahndeckenbetone, zyklische Beanspruchungen, Einwirkung alkalihaltige Taumittel und damit externe Alkalizufuhr) ausgerichtet.

Mit den erzielten Ergebnissen soll primär das Verständnis bzgl. der maßgebenden Mechanismen vor und während einer AKR sowie der potenziellen Schadensentwicklung unter den zugrunde gelegten kombinierten Einwirkungen verbessert werden. Darauf aufbauend können die derzeitigen Unsicherheiten im gesamten Betonbau hinsichtlich AKR entschärft und entsprechende Handwerkszeuge (Modelle) bereitgestellt werden. Letztendliches Ziel ist es, abgesicherte Regelungen für

die Beurteilung und Auswahl von Betonausgangsstoffen, die Festlegung von Betonzusammensetzungen, die Dimensionierung von Bauteilen, sowie besondere, einfach umzusetzende Maßnahmen während der Nutzung abzuleiten. Gleichzeitig sollen die entwickelten numerischen Modelle eine Abschätzung der Rest-Lebensdauer eines Bauteils durch eine entsprechende AKR-Prognose bzw. die Bewertung der Auswirkungen einer AKR auf das Gesamttragverhalten ermöglichen.

4. Struktur/ Vernetzung der Forschergruppe

Die enge Vernetzung zwischen den Forschungspartnern geht auch aus der Struktur der Forschergruppe (Abb. 5) hervor, in der die einzelnen Verknüpfungen der jeweiligen Teilaufgaben dargestellt sind. Daraus zeigt sich nochmals die ganzheitliche skalenübergreifende Betrachtung der AKR-Problematik unter den maßgeblichen Randbedingungen. Zum einen werden die Einflüsse der Porenstruktur und der Degradation im Betongefüge auf die Transport- und Schädigungsprozesse betrachtet, zum anderen werden die Auswirkungen von Vorschädigungen im Gefüge von groben Gesteinskörnungen erfasst. Die beiden interagierenden Effekte werden schließlich auf der Makro-Ebene zusammengeführt, um die Folgen der AKR letztlich auf Strukturebene für unterschiedliche hygrische, thermische und mechanische (statische und zyklische) Randbedingungen zu analysieren.

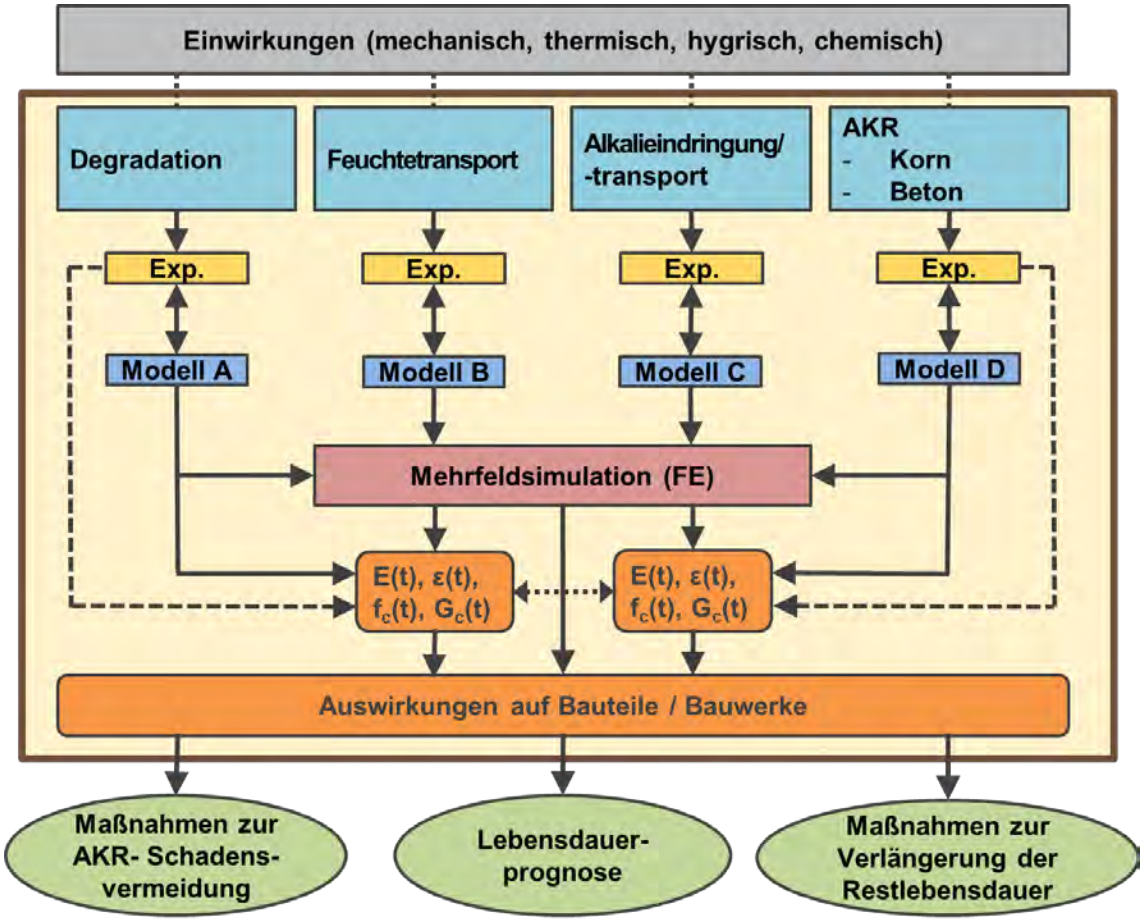


Abb.5 : Einbindung der FOR 1498 in die Gesamtproblematik AKR

Literatur/ References

[1] Krauss, P., Mallela, J., Aho, B.: *Highway Concrete Pavement Technology Development and Testing: Volume I: Field Evaluation of SHRP C-202 Test Sites (Alkali-Silica Reaction (ASR))*, Publication Number FHWA-RD-02-082, Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation, August 2006.

[2] Siebel, E., Bokern, J., Borchers, I.: *Field Site Tests Established In the PARTNER Project for Evaluating the correlation between Laboratory Tests and Field Performance*, Report No. SBF52 A06023, SINTEF Building and Infrastructure, October 2006.

[3] Stark, J. et. Al.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktion.* Schriftenreihe des F.A. Finger-Institutes für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2008.

[4] Stark, J.; Freyburg, E.; Mansfeld, Th., Berninger A. M.: *Untersuchungen zum Mechanismus von Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) im Mikrobereich unter besonderer Beachtung der Alkalilöslichkeit verschiedener SiO_2-Varianten in Abhängigkeit vom pH-Wert und des Quellverhaltens von AKR-Gelen als Funktion ihrer chemischen Zusammensetzung*. Abschlussbericht zum DFG-Forschungsprojekt STA 353/21-1 und 21-2, Weimar, 2004.

[5] Giebson, C.: D *Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel*. Dissertation, Bauhaus Universität Weimar, Weimar 2013.

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher rolf.breitenbücher@rub.de
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Giebson, C., Dietsch, S., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Vorgänge im Gesteinskorn

1. Einleitung

Eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) geht stets vom Gesteinskorn aus, das dafür SiO_2 in kritischer Menge, Modifikation, Varietät, Ausbildung und Verteilung enthalten muss. Die im Gesteinskorn ablaufenden Vorgänge sind für das Verständnis der AKR und folglich auch zur Ableitung wirksamer Maßnahmen zu deren Vermeidung von entscheidender Bedeutung. Dazu gehören die Vorgänge zum Ionentransport in das Korn, zum SiO_2-Löseprozess sowie zur Bildung und zum Quellverhalten der AKR-Gele. Speziell für die große Gruppe der langsam und spät reagierenden Gesteinskörnungen sind diese Vorgänge noch nicht in ausreichendem Umfang erforscht, um damit die im Rahmen der DFG-Forschergruppe 1498 angestrebte Modellierung des AKR-Schädigungsprozesses unter kombinierten Einwirkungen realisieren zu können [1-4]. Am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (FIB) werden daher Untersuchungen zu den Vorgängen im Gesteinskorn durchgeführt, von denen hier erste Ergebnisse vorgestellt werden.

2. Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

2.1. Einfluss von Mikrorissen im Gesteinskorn

Der Einfluss von Mikrorissen im Gesteinskorn auf die AKR wurde untersucht, indem aus grob vorgebrochenem Gesteinsmaterial (Korngröße 100-125 mm) die für den Beton erforderlichen Korngruppen (2/8, 8/16 und 16/22) mittels unterschiedlicher Brecher hergestellt wurden. Bei dem verwendeten Gestein handelt es sich um Granodiorit, mit dem es in der Praxis in Fahrbahndeckenbetonen nachweislich zu AKR-Schäden gekommen ist. Anhand der in [3] durchgeführten Untersuchungen bestätigte sich insgesamt, dass der Granodiorit als alkalireaktiv und damit als nicht geeignet für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton, d.h. nach ARS 04/2013, beurteilt werden muss.
Im ersten Fall wurde das Gestein werksseitig mit der dort vorhandenen Technik (Backenbrecher, 2×Kegelbrecher) aufbereitet. Im zweiten und dritten Fall erfolgte die Aufbereitung des vorgebrochenen Gesteins laborseitig und ausschließlich mit einem Backen- bzw. Prallbrecher. Bezüglich Rissinitiierung und Bruchwahrscheinlichkeit kann davon ausgegangen werden, dass die Körner in der Reihenfolge Kegelbrecher - Backenbrecher - Prallbrecher stärker mechanisch beansprucht werden [5].
Zur Detektion möglicher Mikrorisse in den Körnern wurden Untersuchungen mittels eines neuen, hochauflösenden 3D-Computertomografiesystems (3D-CT, GE phoenix nanotom m) durchgeführt. Nach der Datenerfassung (Brennfleckgröße < 2 µm, 160 kV, 100 µA, Detektor ca. 3072 x 2400 Pixel) wurde dazu für ein Gesteinskorn (2/8) jeder Aufbereitungsvariante ein virtuelles Volumenbild erzeugt und ausgewertet.
Um schließlich das AKR-Verhalten der unterschiedlich aufbereiteten Gesteinskörnungen im Beton zu beurteilen, wurden auf Grundlage einer praxistypischen Betonzusammensetzung für Fahrbahndecken AKR-Performance-Prüfungen mittels FIB-Klimawechsellagerung [6, 7] unter Einwirkung von Wasser und NaCl-Lösung durchgeführt.

2.2. Einfluss von NaCl auf das SiO_2-Löseverhalten

Um den Einfluss von NaCl auf das SiO_2-Löseverhalten zu untersuchen, werden mit dem in der Forschergruppe 1498 eingesetzten Granodiorit Löseversuche in Modellporenlösungen über einen Zeitraum von bis zu 3 Jahren durchgeführt. Dazu wurden die Granodiorit-Splitte 2/8, 8/16 und 16/22 auf die Korngruppe 0,5/1 aufgebrochen, zu gleichen Anteilen miteinander gemischt und in drei unterschiedlich zusammengesetzten Lösungen bei jeweils 8, 25 und 45 °C gelagert. Grundlage für die Lösungen ist eine 1-molare KOH-Lösung, die ohne bzw. mit NaCl (0,6 bzw. 2,5 mol/l) hergestellt wurde. Durch die Zugabe von $Ca(OH)_2$ sind die Lösungen gegenüber Portlandit gesättigt, d.h. ggf. durch Reaktionen verbrauchte OH^-- und Ca^{2+}-Ionen können nachgeliefert werden. Für jeden Untersuchungstermin steht eine separate Probe zur Verfügung, von der die Lösung filtriert (0,45 µm) und anschließend chemisch (pH-Wert, Titration OH^-, Photometrie Cl^-, ICP-OES) analysiert wird (Tab.1).

Tab.1: Übersicht zum Aufbau der Löseversuche

KOH-Lösung	Konzentration [mol/l]	1,0								
	Masse je Probe [g]	60								
$Ca(OH)_2$	Masse je Probe [g]	1,0								
Granodiorit	Korngröße [mm]	0,5/1								
	Masse je Probe [g]	15								
Temperatur [°C]		8			25			45		
NaCl-Konzentration [mol/l]		0	0,6	2,5	0	0,6	2,5	0	0,6	2,5

2.2. Zum Quellverhalten von AKR-Gelen

Um Aussagen zum Quellverhalten von AKR-Gelen treffen zu können, werden diese zunächst mittels eines Sol-Gel-Verfahrens synthetisch in Chargen von 0,5-1,0 l hergestellt. Dabei kann die Zusammensetzung des jeweiligen Gels durch eine entsprechende Dosierung der Ausgangsstoffe (SiO_2, $Ca(OH)_2$, NaOH, KOH) gezielt eingestellt werden. Ausgehend von Gelzusammensetzungen, die mittels SEM/EDS-Analysen in dem innerhalb der Forschergruppe 1498 eingesetzten Beton nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung ermittelt wurden [3], die aber auch anhand früherer Untersuchungen zum Quellverhalten von AKR-Gelen bereits vorlagen [8], wurden zunächst vier synthetisch hergestellte Gele untersucht (Tab.2).

Tab.2: Zusammensetzung (SEM/EDX-Analyse) der synthetisch hergestellten AKR-Gele

	SiO_2	CaO	K_2O	Na_2O
	[M.-%]			
Gel „A“	67,8	18,5	10,7	3,0
Gel „B“	67,2	16,0	11,4	5,4
Gel „C“	43,5	9,5	30,1	16,9
Gel „D“	32,3	8,2	34,0	25,5

Die hergestellten Gele werden getrocknet, sofern möglich gemahlen ($\bar{}$ 40 µm), in der Quellform verdichtet und wieder mit Wasser in Kontakt gebracht. Mit der Quellform werden die infolge der Wasseraufnahme ggf. entstehenden Quelldrücke bei 20 °C gemessen. Das Prinzip der Quellform wurde aus früheren Untersuchungen in [8] über-

nommen. Erforderliche Modifizierungen machten jedoch einen Neubau der Quellform erforderlich, auf die in späteren Veröffentlichungen noch genauer eingegangen werden wird. Zur Charakterisierung der Gele werden diese mittels SEM/EDS, XRD und in ausgewählten Fällen auch mittels NMR untersucht. Begleitend wird die Dichte der Gele im wassergesättigten Zustand, d.h. unmittelbar nach der Herstellung, sowie im wasserfreien Zustand, d.h. nach Trocknung bei 105 °C bis zur Massekonstanz, bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Einfluss von Mikrorissen im Gesteinskorn

Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels 3D-CT zeigen, dass Risse im Fall der werksseitigen Aufbereitung (Kegelbrecher) und im Fall des Backenbrechers in geschwungenen Bruchbahnen von einem Randbereich zum anderen verlaufen. Im Fall des Prallbrechers sind im Vergleich dazu von der Auftreffstelle ausgehende Bruchbüschel zu erkennen (Abb.1). Diese Arten des Bruch- bzw. Rissverhaltens sind typisch für die jeweiligen Brechertypen [5, 9]. Die weitere Auswertung der CT-Daten ergab insgesamt, dass der Prallbrecher offenbar die größte Rissinitiierungswirkung (Bildung von Anrissen) besitzt und damit die stärkste mechanische Beanspruchung für die Körner darstellt. Im Fall des Backen- und Kegelbrechers führt die überwiegende Druckbeanspruchung der Körner hingegen zu einer geringeren Belastung und somit auch zu einer geringeren Rissinitiierungswirkung. Im Vergleich wurden für den Fall des Kegelbrechers die wenigsten Risse im Korn festgestellt. Für eine statistisch sichere Aussage müssten die bislang nur an Einzelkörnern durchgeführten Untersuchungen jedoch auf eine deutlich größere Anzahl von Körnern ausgedehnt werden.

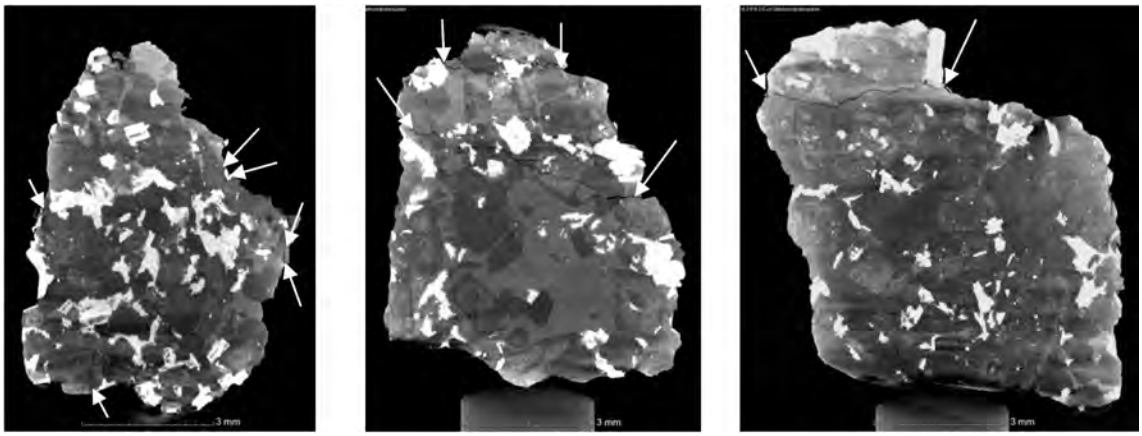


Abb.1: 3D-CT-Volumenschnitte durch einzelne Granodioritkörner (2/8) nach Aufbereitung mittels Prall- (links), Backen- (Mitte) und Kegelbrecher (rechts) mit Markierung der Risse (Pfeile)

Im Ergebnis der FIB-Klimawechsellagerung zeigte sich andererseits, dass es sowohl unter Einwirkung von Wasser als auch unter Einwirkung der NaCl-Lösung nahezu keinen Unterschied im Dehnungsverhalten zwischen den laborseitig mittels Backen- bzw. Prallbrecher aufbereiteten und den werksseitig hergestellten Granodiorit-Splitten gibt (Abb.2, Abb.3). Dies konnte durch Dünnschliffuntersuchungen nach Abschluss der FIB-Klimawechsellagerung mit Hinblick auf die vorgefundenen AKR-Merkmale sowie die Häufigkeit, Verteilung und Größe von Rissen bestätigt werden. Lediglich unter Einwirkung von Wasser ergaben sich beim Einsatz der werksseitig hergestellten Splitte geringfügig höhere Dehnungen. Ein signifikanter Einfluss der Aufbereitungsart auf die AKR infolge der Ausbildung unterschiedlicher Mikrorisse bzw. Mikrorissmuster im Ge-

steinskorn ist damit zumindest für den hier untersuchten Granodiorit und speziell unter äußerer Alkalizufuhr (NaCl) nicht nachweisbar. Es ist vorgesehen, die Versuche mit einer weiteren Gesteinsart zu wiederholen. Dabei soll neben der Ermittlung von Dehnungen auch der Abfall des statischen E-Moduls bestimmt werden, was sich in aktuellen Untersuchungen in [10, 11] für eine erweiterte, mechanisch quantifizierbare Beurteilung des AKR-Schädigungsgrades von Betonen als geeignet erwiesen hat.

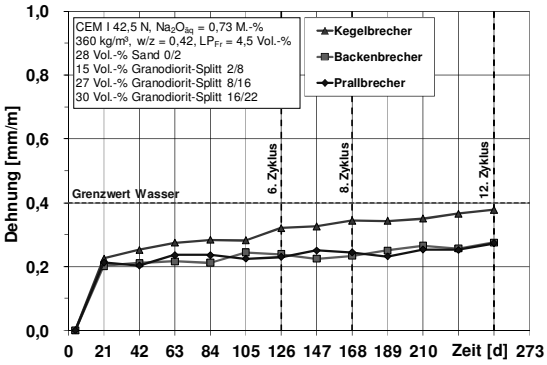


Abb.2: Dehnungsverläufe für die Betone mittels Kegel-, Backen- bzw. Prallbrecher aufbereiteten Granodiorit-Splitten während der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von Wasser

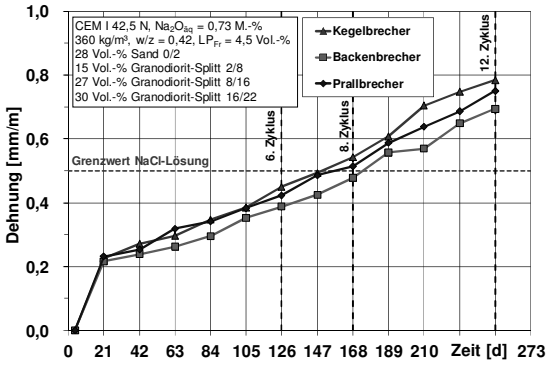


Abb.3: Dehnungsverläufe für die Betone mittels Kegel-, Backen- bzw. Prallbrecher aufbereiteten Granodiorit-Splitten während der FIB-Klimawechsellagerung unter Einwirkung von NaCl-Lösung

3.2. Einfluss von NaCl auf das SiO_2-Löseverhalten

Nach einer Lagerungsdauer von ca. 2,5 Jahren zeigen die gemessenen Konzentrationen (Na, K, Si, Al, Ca, Fe, Mg, S, Cl^-) und pH-Werte insgesamt nur geringe Änderungen. Erwartungsgemäß ergeben sich aber im Fall der bei 45 °C gelagerten Proben inzwischen höhere Si- und Al-Konzentrationen als für die bei 8 und 25 °C gelagerten Proben (Abb.4-Abb.7). Zudem deutet sich ein Einfluss der NaCl-Zugabe auf das Löseverhalten des Granodiorits an, da sich etwa ab dem 16. Monat bei 45 °C und einer NaCl-Konzentration von 0,6 mol/l ein deutlicher Anstieg der Si- und Al-Konzentration in den Lösungen zeigt (Abb.5, Abb.7). Dies deutet auf ein beschleunigtes Lösen des Quarzes, möglicherweise aber auch der Feldspäte hin.

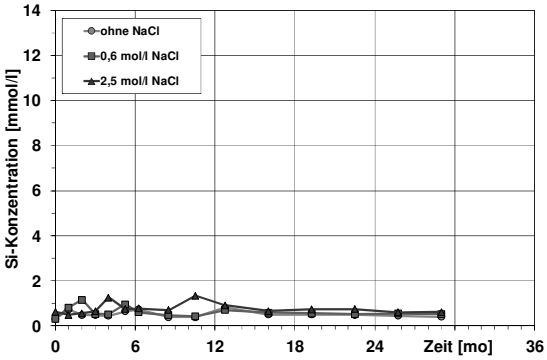


Abb.4: Si-Konzentration während der Löseversuche mit dem Granodiorit bei 25 °C in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

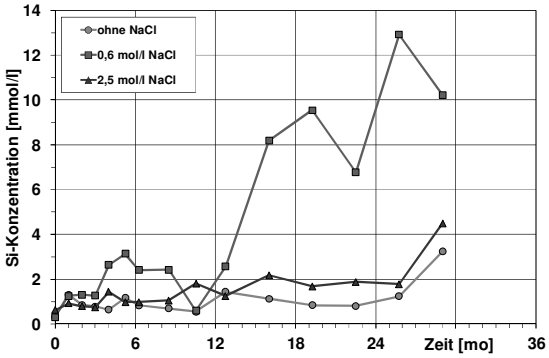


Abb.5: Si-Konzentration während der Löseversuche mit dem Granodiorit bei 45 °C in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

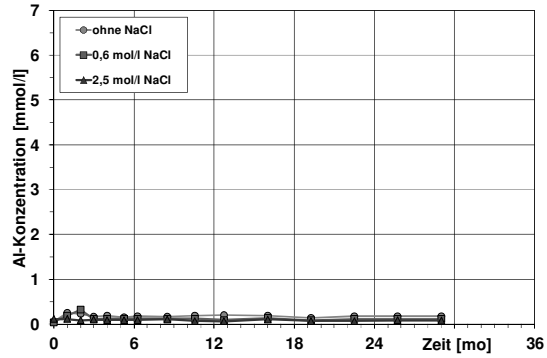


Abb.6: Al-Konzentration während der Löseversuche mit dem Granodiorit bei 25 °C in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

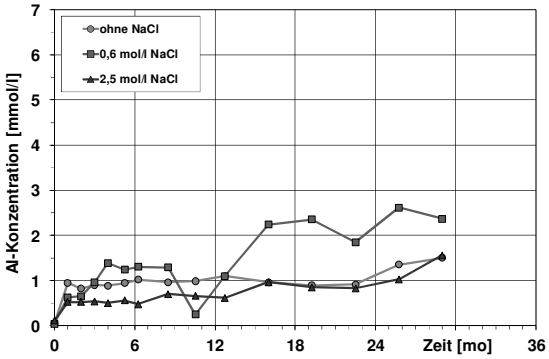


Abb.7: Al-Konzentration während der Löseversuche mit dem Granodiorit bei 45 °C in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

In [7] deutete sich an, dass es bei einer äußeren NaCl-Zufuhr neben der bevorzugten Gelbildung infolge der zugeführten Na^+-Ionen noch einen weiteren, direkten Einfluss auf die AKR geben muss, wie er auch schon früher von KAWAMURA et al., u.a. in [12], vermutet wurde. Auch Grundlagenuntersuchungen zum SiO_2-Löseverhalten unterstützen diese Feststellung weiter (Abb.8). In Kombination mit Untersuchungen in [7, 14], die gezeigt haben, dass es bei einer äußeren NaCl-Zufuhr nicht zu einem Anstieg des pH-Wertes in der Porenlösung kommt (Abb.9) und die Bildung von FRIEDEL'schem Salz nur eine Begleiterscheinung ist, würde sich damit ein neues Bild zum Mechanismus der AKR unter äußerer NaCl-Zufuhr ergeben. Dafür muss aber noch besser verstanden werden, wie der SiO_2-Lösevorgang genau durch das NaCl beeinflusst wird. Unklar ist insbesondere, warum sich der Einfluss auf das SiO_2-Löseverhalten bislang nur bei einer NaCl-Konzentration von 0,6 mol/l zeigt, nicht jedoch bei 2,5 mol/l. Zur Klärung dieser und weiterer Fragen werden die Löseversuche fortgeführt und erweitert.

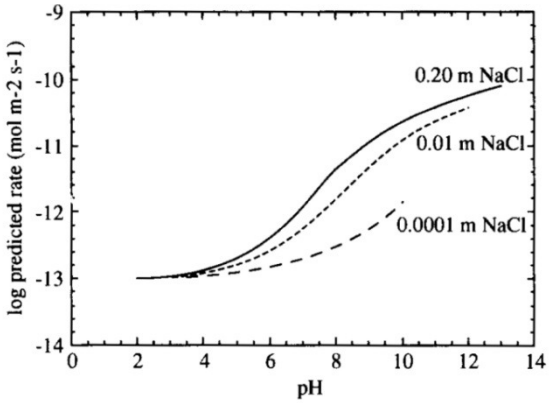


Abb.8: Löseraten von Quarz in Abhängigkeit von pH-Wert und NaCl-Konzentration [13]

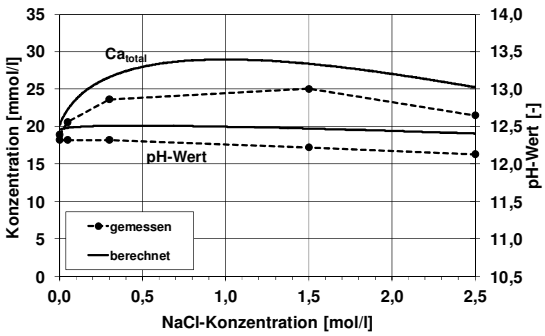


Abb.9: Ca-Konzentration und pH-Wert in einer gesättigten $Ca(OH)_2$-Lösung in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration [7]

3.2. Zum Quellverhalten von AKR-Gelen

Die Charakterisierung der hergestellten Gele mittels SEM/EDS ergab eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den angestrebten und erreichten Zusammensetzungen. Es zeigte sich weiter, dass die Dichten der bisher untersuchten Gele, sofern bestimmbar, nur wenig von deren Zusammensetzungen, dafür aber maßgeblich vom Wassergehalt abhängen (Abb.10). In den Quellversuchen ergaben sich für die bisher hergestellten Gele insgesamt nur geringe Quelldrücke (Abb.11). Dabei liegt die Zusammensetzung

der Gele „A“ und „B“ im Bereich der Gele, die überwiegend in dem AKR-geschädigten Beton der Forschergruppe 1498 nachgewiesen wurden und die Zusammensetzung der Gele „C“ und „D“ im Bereich der nach [8] als stark quellfähig anzusehenden Gele (Abb.12). Für das Gel „D“, dessen hoher Alkaligehalt jedoch untypisch für in Betonen nachgewiesene Gele ist, zeigte sich mit ca. 2 N/mm² der bisher höchste gemessene Quelldruck. Dieser liegt noch deutlich unter dem Quelldruck, der für ein äquivalentes Gel in [8] mit ca. 7,5 N/mm² ermittelt wurde, was jedoch auch auf Undichtigkeiten der Probenzelle ab ca. 2 N/mm² zurückgeführt werden konnte. Obwohl demnächst noch weitere Untersuchungen zum Einfluss einzelner Quellformparameter (u.a. Dichtheit der Probenzelle, Einfluss der initialen Auflast) angeschlossen werden müssen, ergaben auch frühere Untersuchungen in [15] bis auf wenige Ausnahmen überwiegend nur geringe Quelldrücke synthetischer Gele im Bereich von 0,06-0,51 N/mm². In Kombination mit Untersuchungen in [16], die von einer Volumenzunahme und damit von einem Druckaufbau infolge des SiO_2-Lösevorgangs allein, d.h. noch vor der eigentlichen Gelbildung, ausgehen, werden die Quellversuche demnächst auch mit Gesteinsmaterial unter Angriff einer Modellporenlösung durchgeführt.

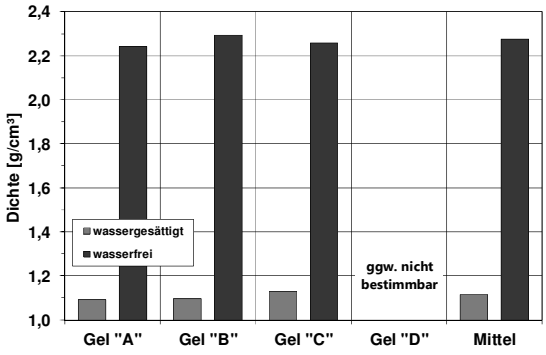


Abb.10: Dichten synthetisch hergestellter Gele (Tab.2, Abb.12) in Abhängigkeit vom Wassergehalt

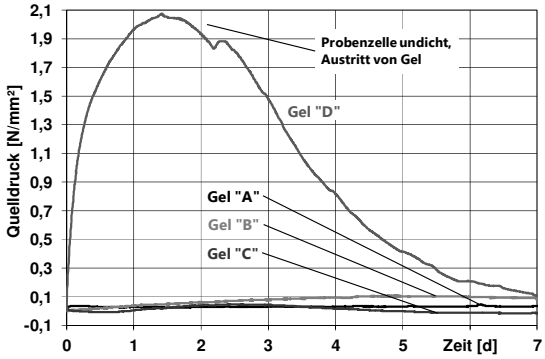


Abb.11: Quelldruckverläufe synthetisch hergestellter Gele (Tab.2, Abb.12)

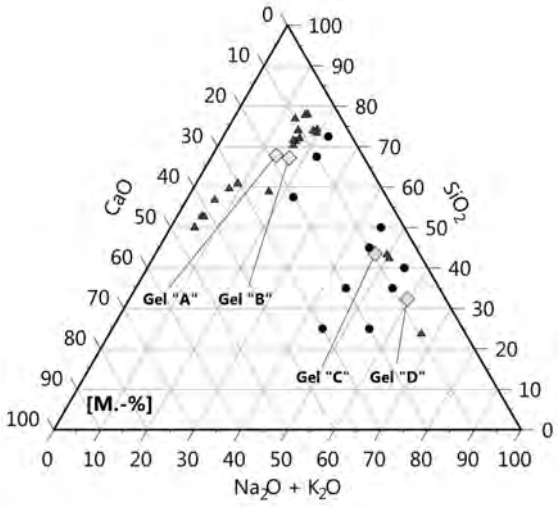


Abb.12: System $CaO–SiO_2–(Na_2O+K_2O)$ mit Darstellung der vier synthetisch hergestellten Gele (Rauten) im Vergleich zu Gelen aus dem AKR-geschädigten Beton der Forschergruppe 1498 (Dreiecke) sowie quellfähigen, synthetischen Gelen aus [8] (Punkte)

4. Zusammenfassung

Die Arbeiten zu den hier vorgestellten Untersuchungen im Rahmen der DFG-Forschergruppe 1498 sind noch nicht abgeschlossen. Aus den schon vorliegenden Zwischenergebnissen können aber bereits die folgenden Erkenntnisse abgeleitet werden:

1. Im Gesteinskorn (hier: Granodiorit) bilden sich in Abhängigkeit von dem für die Aufbereitung eingesetzten Brechertyp unterschiedliche Muster von Mikrorissen. In der Reihenfolge Kegelbrecher – Backenbrecher – Prallbrecher nimmt die mechanische Beanspruchung der Körner und damit die Neigung zur Ausbildung von Rissen bzw. Anrissen zu. Ein Einfluss dieser unterschiedlichen Mikrorissbildung auf das resultierende AKR-Schädigungspotential des Betons war aber nicht erkennbar. Maßgeblich verantwortlich für die Alkalireaktivität der Gesteinskörnung ist deren chemisch-mineralogische Zusammensetzung.

2. Durch eine äußere NaCl-Zufuhr wird das SiO_2-Löseverhalten im Gesteinskorn (hier: Granodiorit) direkt, d.h. über den Einfluss des pH-Wertes hinausgehend, beeinflusst. Dabei ist die sich andeutende Beschleunigung des Lösens von Quarz und ggf. auch von den Feldspäten neben der Temperatur, einem offenbar nicht-linearen Zusammenhang folgend von der NaCl-Konzentration abhängig. Aussagen zu dem diesem Effekt zugrundeliegenden Mechanismus sind bislang noch nicht möglich.

3. Mit dem eingesetzten Sol-Gel-Verfahren ist es möglich, AKR-Gele unterschiedlicher Zusammensetzung in großer Menge herzustellen. Die Dichten der bisher untersuchten Gele sind dabei weniger von der Zusammensetzung, als vielmehr vom Wassergehalt der Gele abhängig und liegen zwischen 1,1 g/cm³ (wassergesättigt) und 2,3 g/cm³ (wasserfrei). Die bisher gemessenen Quelldrücke von max. 2,0 N/mm² sind insgesamt nur gering und reichen als Erklärung für eine AKR-bedingte Rissbildung im Beton nicht aus. Neben noch zu untersuchenden apparativen Einflüssen, werden die Quellversuche demnächst auch mit Gesteinsmaterial unter Angriff von Modellporenlösungen durchgeführt.

Danksagung

Für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung danken wir Frau Dipl.-Med.-Sys.-Wiss. Ch. Hadlich und Herrn Dipl.-Ing. (FH) M. Hampe (3D-CT), Frau U. Maaßen und Frau G. Bohne (ICP-Analysen), Frau cand. M. Sc. J. Kuhnsch und Herrn M. Becker (Quellversuche) sowie Herrn Dr. rer. nat. H. Kletti und Herrn Dipl.-Ing. U. Heinrich (Dünnschliffe). Für die finanzielle Förderung des Projektes danken wir der DFG.

Ein Teil der für die Untersuchungen verwendeten Gerätetechnik wurde vom Freistaat Thüringen mit Mitteln des Europäischen Fonds für Regionale Entwicklung (EFRE) in der Förderperiode 2007 bis 2013 im Rahmen des Projektes "Anschaffung einer Prüfanlage für Untersuchungen zum Frost- und Frost-Tausalzwiderstand von Baustoffen und einer Gerätekombination zur Herstellung von Dünnschliffen" gefördert. Für diese Unterstützung wird ausdrücklich gedankt.

EFRE
EUROPA FÜR THÜRINGEN
EUROPÄISCHER FONDS FÜR REGIONALE ENTWICKLUNG

Literatur

[1] Breitenbücher, R.: *Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkali-Zufuhr*, Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), S. 2.

[2] Przondziono, R.; Timothy, J.J.; Nguyen, M.N.; Weise, F.; Breitenbücher, R.; Meschke, G.; Meng, B.: *Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR*, Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), S. 3-12.

[3] Giebson, C.; Voland, K.; Ludwig, H.M.; Meng, B.: *Untersuchungen zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion in vorgeschädigten Fahrbahndeckenbetonen*, Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), S. 13-21.

[4] Weise, F.; Wiedmann, A.; Voland, K.; Kotan, E.; Ehrig, K.; Müller, H.S.: *Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbeton*, Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), S. 22-33.

[5] Tomas, J.: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie Zerkleinerung*, Vorlesungsskript, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (2014).

[6] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*, 2. Auflage, Springer Verlag (2013).

[7] Giebson, C.: *Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel*, Dissertation, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2013).

[8] Mansfeld, T.: *Das Quellverhalten von Alkalisilikatgelen unter Beachtung ihrer Struktur und Zusammensetzung*, Dissertation, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2008).

[9] Müller, A.: *Recycling von Baustoffen (Modul D)*, Vorlesungsskript, Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung e.V., Weimar (2010).

[10] Mielich, O.; Reinhardt, H.W.; Garrecht, H.; Giebson, C.; Seyfarth, K.; Ludwig, H.-M.: *Festigkeits- und Verformungseigenschaften von Beton als Bewertungskriterien von AKR-Performance-Prüfungen*, Beton- und Stahlbetonbau 110, H. 8 (2015).

[11] Mielich, O.; Reinhardt, H.W.; Garrecht, H.; Giebson, C.; Seyfarth, K.; Ludwig, H.-M.: *Mechanische Betoneigenschaften als weiteres Bewertungskriterium bei AKR-Performance-Prüfungen*, 19. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar (2015).

[12] Kawamura, M.; Takemoto, K.; Terashima, N.: *Effect of sodium chloride and sodium hydroxide from the surrounding solution on alkali-silica reaction in mortars containing fly ash*, Magazine of Concrete Research 40 (1988), pp. 143-151.

[13] Dove, P.M.; Elston, S.F.: *Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C*, Geochimica et Cosmochimica Acta 56 (1992), pp. 4147-4156.

[14] Dressler, A.: *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton*, Dissertation, Technische Universität München (2013).

[15] Struble, L.J.; Diamond, S.: *Swelling properties of synthetic alkali silica gels*, Journal of the American Ceramic Society 64 (1981), pp. 652-655.

[16] Garcia-Diaz, E.; Riche, J.; Bulteel, D.; Vernet, C.: *Mechanism of damage for the alkali–silica reaction*, Cement and Concrete Research 36 (2006), pp. 395-400.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Colin Giebson colin.giebson@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar Coudraystr. 11, 99421 Weimar

Przondziono, R., Breitenbücher, R.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Degradation und Alkalieintrag

1. Einleitung

Betonbauteile sind neben statisch einwirkenden Lasten oftmals auch zyklisch veränderlichen Beanspruchungen ausgesetzt. Dabei ist zwischen deutlich unterschiedlichen Frequenzen der Zyklen zu differenzieren. Infolge sich ändernder Witterungsbedingungen kommt es zwangsläufig zu thermisch und hygrisch bedingten Eigenverformungen des Bauteils. Werden diese Eigenverformungen behindert, so bauen sich in Abhängigkeit von der Steifigkeit und dem Grad der Verformungsbehinderung Zwangsspannungen auf [1, 2]. Diese Zwangsspannungen ändern sich fortlaufend mit der Änderung der Einwirkung. Dabei ist im Wesentlichen zu differenzieren zwischen

- Täglichen Temperatur- und Feuchteänderungen (Tag- / Nachtunterschiede),
- Jahreszeitlich bedingten Temperatur- und Feuchteunterschieden (Sommer – Winter).

In beiden Fällen sind diese Beanspruchungen als niederfrequent zu werten.

Neben diesen niederfrequenten Einwirkungen können auch hochfrequente lastabhängige Spannungen infolge von Verkehrslasten Betonbauwerke beanspruchen. Insbesondere bei den hier exemplarisch betrachteten Bauteilen (Betonfahrbahndecken, Windkraftanlagen) ergeben sich durch die Verkehrslasten bzw. kontinuierlichen Winddruckänderungen auf den Rotorblättern täglich mehrere zig-tausend Be- und Entlastungen. Diese Belastungsänderungen sind als hochfrequent zu werten.

I.d.R. rufen diese zyklischen Beanspruchungen keine makroskopischen Risse hervor, was ein vorzeitiges Ermüdungsversagen des Bauteils bewirken würde. Allerdings bilden sich durch zyklischen Belastungen feinste Mikrorisse im Mikrogefüge des Betons aus, was in einer allmählichen Degradation des Betongefüges resultiert. Damit geht ein stetiger Abfall der Steifigkeit einher [3, 4, 5], der auch experimentell z.B. über vergleichende Messungen von Ultraschalllaufzeiten erfasst werden kann [6].

Das Ausmaß dieser Degradation wird neben der Zyklenanzahl maßgeblich von der jeweiligen Spannung bestimmt. Ausschlaggebend wird i.a. das Verhältnis zwischen Oberspannung σ_o zur Betonzugfestigkeit f. Wenngleich eine solche Degradation auch unter Druck bzw. Biegeschwellbeanspruchungen auftreten kann [4, 7], werden in den hier betrachteten Fällen Zugspannungen relevant. Entscheidend ist somit das Verhältnis $\sigma_o / f_{ct,fl}$. Bei diesen Spannungen sind ggf. bereits vorliegende „Grundlasten“ im Beton nicht außer Acht zu lassen. So können in verformungsbehinderten dickeren Bauteilen auch nach längerer Zeit noch Zugspannungen aus der abfließenden Hydratationswärme enthalten sein [1].

Aus [8] ist bekannt, dass sich bei Spannungsverhältnissen $\sigma_o / f_{ct,fl}$ unterhalb von etwa 40 % auch nach mehreren Mio. Lastzyklen aus den Mikrorissen keine Makrorisse entwickeln, während bei $\sigma_o / f_{ct,fl}$ oberhalb von etwa 65 % sehr bald (bereits nach einigen

10.000-Zyklen) ein Ermüdungsversagen auftreten kann. Dennoch stellen sich auch bei niedrigen σ_o / $f_{ct,fl}$-Verhältnissen Mikrorisse im Beton ein.

Durch diese Degradation wird das Eindringverhalten von flüssigen Medien gegenüber dem ungestörten Betongefüge verändert [9]. Generell ist der Transport von Wasser in poröse Baustoffe abhängig von der Größe, Art und Form der Poren bzw. Mikrorisse, aber auch von den Transportkräften und den physikalischen Gesetzmäßigkeiten (z.B. Chromatographie-Effekte), die in der jeweiligen Pore / Mikroriss wirksam sind. Als maßgeblicher Transportmechanismus ist neben der Diffusion der Kapillartransport zu nennen. Die gelösten Alkalien können in das Betoninnere gelangen und so das Potenzial einer schädigenden AKR steigern [10, 11].

Das Eindringen von Alkalien in ungeschädigten Beton und deren Auswirkungen auf eine AKR sind bereits hinreichend untersucht worden [10, 12]. Jedoch sind die Erkenntnisse nicht eindeutig. So werden zwar stets erhöhte Alkaligehalte im Randbereich von in NaCl-Lösung gelagerten Proben festgestellt. Eine daraufhin ausgelöste AKR findet jedoch nur statt, wenn der pH-Wert im Beton entsprechend hoch ist [12, 13]. So wurde auch mehrfach nachgewiesen, dass in Betonen mit hütten-sandhaltigen Zementen oder mit Flugasche nur ein geringes AKR-Risiko besteht, weil diese in ihrer latent-hydraulischen bzw. puzzolanischen Reaktion $Ca(OH)_2$ verbrauchen und damit der pH-Wert absinkt [13, 14].

Der Einfluss von Vorschädigungen in Form von Mikrorissen mit Breiten von rd. 1 bis 10 µm auf das Eindringen von Alkalien und die daraus resultierenden Auswirkungen auf eine AKR finden in den einschlägigen AKR-Untersuchungen nur wenig Berücksichtigung, da diese i.d.R. an nicht-vorgeschädigten Betonprobekörpern durchgeführt werden. Erste orientierende Untersuchungen zeigen sowohl eine erhöhte Alkalieindringfront infolge von überrollendem Verkehr als auch ein damit einhergehendes erhöhtes AKR-Potential.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Degradation infolge zyklischer Beanspruchung

In den experimentellen Untersuchungen wurden großformatige Betonbalken mit den Abmessungen 180 x 50 x 27 cm³ zyklisch belastet. Alle Balken wurden einheitlich mit einem typischen Straßenbeton nach TL Beton-StB 07 hergestellt. Als Zement wurde ein CEM I 42,5 N gewählt. Das Größtkorn betrug 22 mm. Die Oberfläche der Balken wurde nach der Herstellung mit einem Besenstrich texturiert.

Der an der Ruhr-Universität Bochum entwickelte Mehrfachprüfstand zur gleichzeitigen zyklischen Belastung von sechs großformatigen Balken ist in Abb. 1 dargestellt. Die Steuerung erfolgt über einen Haupt-Hydraulikzylinder, sodass an den einzeln ansteuerbaren Teilprüfständen stets der gleiche Öldruck vorliegt. Die Überwachung des Öldrucks während der Versuchsdurchführung erfolgt über in die Hydraulikleitungen integrierte Druckmessdosen. An den einzelnen Teilprüfständen befinden sich eigens entwickelte kleinere Zylinder, welche trotz eines Öldrucks von über 300 bar und einem sehr geringen Hubweg die festgelegte Kraft hochfrequent auf die zu untersuchenden großformatigen Balken übertragen. In Vorversuchen wurde diese Prüfeinrichtung kalibriert, an allen Teilprüfständen wurden jeweils gleiche Kräfte nachgewiesen.

Abb. 1: Versuchsstand zum gleichzeitigen zyklischen Belasten von sechs Balken.

Die zyklischen Beanspruchungen wurden jeweils im Alter der Balken von mindestens 56 Tagen begonnen und mit Vierpunktbiegezugversuchen realisiert. Die gewählten Ober- und Unterspannungen entsprechen dabei den aus verschiedenen Lastfällen resultierenden Beanspruchungen in einer Betonfahrbahndecke. Hierbei sind langsam veränderliche thermische Zwangsspannungen mit rasch zyklisch wiederkehrenden Verkehrslasten zu überlagern, woraus sich jeweils eine Ober- und Unterspannung (σ_o bzw. σ_u) ableiten lassen. Infolge einer Abkühlung der Betonoberfläche von oben (negativer Temperaturgradient von 0,4 K/cm) entstehen Zwangszugspannungen von rd. 2,0 N/mm² an der Oberseite. Die überrollenden Verkehrslasten durch einen 40-t-LKW in Plattenmitte erzeugen eine Biegespannung von etwa 1,0 N/mm² und wirken an der Oberseite entlastend. Dementsprechend ergibt sich in dieser Einwirkungskombination ein Verhältnis von $\sigma_u / \sigma_o = 0,5$ [9].

Im Randbereich hingegen kann beim Lastfall „Abkühlung von oben“ trotz Verdübelung zur Nachbarplatte ein Abheben der Plattenränder nicht vollständig verhindert werden. Hier hebt sich der Plattenrand vom Untergrund wenn auch nur geringfügig ab und die überrollende Verkehrslast wirkt spannungserhöhend. Hieraus ergibt sich eine Oberspannung σ_o von 3,0 N/mm² und eine Unterspannung σ_u von 2,0 N/mm². Das Verhältnis σ_u / σ_o beträgt dementsprechend 0,66. In beiden Fällen ergibt sich eine Schwingbreite von 1,0 N/mm².

Ausgehend von einer durchschnittlichen Biegezugfestigkeit $f_{ct,fl}$ für Betonfahrbahndecken von 6,0 N/mm² ergeben sich für diese beiden Lastfälle die Verhältnisse $\sigma_o / f_{ct,fl} = 0,35$ bzw. $\sigma_o / f_{ct,fl} = 0,5$. Aufgrund der Probekörpergeometrien sowie Austrocknungseffekten ergibt sich eine geringere Biegezugfestigkeit von ca. 4,0 bis 4,5 N/mm². Für die durchgeführten Versuche wurden die Oberspannungen den jeweiligen Balken angepasst um das Verhältnis $\sigma_o / f_{ct,fl}$ beizubehalten.
In diesen Versuchsreihen wurden folgende Parameter variiert:
Verhältnis von Oberspannung zu Biegezugfestigkeit ($\sigma_o / f_{ct,fl} = 0,35; 0,50; 0,60$)
Anzahl der Lastzyklen (N = 0; 1,0; 2,0; 5,0 Mio.)

2.2. Eindringen und Transport von flüssigen Medien

Zunächst wurden Eindringversuche mit Wasser in ungeschädigten Beton vorgenommen. Diese Prüfserien erfolgten in Anlehnung an die Wassereindringprüfung nach DIN EN 12390-8 unter einem Wasserdruck von 5 bar. Hierzu wurden separate Probekörper mit den Abmessungen 200 x 200 x 120 mm³ hergestellt. Abweichend von der Prüfnorm wurden einzelne Probekörper jeweils nach 0,5, 1, 2, 4, 8, 24, 48 und 72 h aus dem Versuchsstand entnommen und gespalten. An den Bruchflächen wurde die maximale Wassereindringtiefe bestimmt.

Zudem wurden Eindringversuche mit flüssigen Medien in Betonproben mit künstlich angelegten Rissen in Anlehnung an Marsavina et al. [15] durchgeführt. Hierzu wurden bereits bei der Herstellung der Probekörper Edelstahlbleche mit unterschiedlichen Dicken (0,2, 0,3 bzw. 0,5 mm) in der Schalung fixiert, die jeweils 4 h nach dem Betonieren wieder gezogen wurden. Die so erzeugten geradlinigen „Risse“ hatten eine Breite entsprechend den jeweiligen Blechdicken. Die Risstiefe betrug stets 20 mm. Diese Probekörper wurden im Alter von 28 Tagen jeweils für 8 h einem Wasserdruck von 5 bar ausgesetzt.

Das Eindringen von alkalihaltigen Lösungen erfolgt bei Betonfahrbahnen in situ nicht allein über kapillare Saugwirkung, vielmehr kann dies durch den überrollenden Verkehr (Einwalken) intensiviert werden. Zur realitätsnahen Nachstellung dieses Phänomens wurde ein Versuchsstand gebaut, mit dem die Auswirkungen von überrollenden Reifen auf den Alkalieintrag in den Beton erfasst werden können.

In diesem als Rundlaufanlage konzipierten Versuchsstand können gleichzeitig sechs großformatige Balken, die i.d.R. zuvor zyklisch beansprucht worden waren, gleichzeitig von sechs Rädern überrollt werden (Abb. 2). Auf der Oberseite, die der Zugzone der zyklischen Vorschädigung entspricht, steht eine Taumittellösung (i.d.R. 5%-ige NaCl-Lösung) auf. Da die mit einer Auflast von einer Tonne versehenen Räder nur innerhalb ihrer Spurbreite die Taumittellösung einwalken, letztere aber auch von dem angrenzenden, nicht überrollten Beton kapillar aufgenommen werden kann, kann somit eine Differenzierung hinsichtlich Einwalken und nur aufstehender Lösung vorgenommen werden.

Abb.2: Versuchsstand zum Einwalken einer aufstehenden Prüflösung in sechs großformatige Betonbalken mit überrollenden Rädern

3. Versuchsergebnisse
3.1. Degradation

Die sich während der zyklischen Beanspruchung einstellende Degradation wird im Ruhezustand des Balkens über vergleichende Ultraschalllaufzeitmessungen der Oberflächenwelle (Rayleighwelle) in der zugbeanspruchten Betonrandzone erfasst. Daraus wird der dynamische Elastizitätsmodul ermittelt. Je größer der Abfall dieses Kennwerts im Laufe der Lastzyklen ist, umso mehr Mikrorisse und andere mikrostrukturelle Veränderungen sind im Betongefüge zu vermuten. Diese zerstörungsfreien Messungen erfolgten nach jeweils unterschiedlichen Lastzyklen.

Nach Abschluss der Vorschädigung wurden aus den Balken Dünnschliffe zur mikroskopischen Bestimmung der Mikrorissfläche sowie der Rissorientierung entnommen. Die Dünnschliffe (6,0 x 10,0 cm²) wurden sowohl parallel zu der Biegezugseite als auch parallel zu den Stirn- bzw. Seitenflächen der Großbalken präpariert.

In Abbildung 3 sind die Verläufe des dynamischen E-Moduls unter verschiedenen Belastungsniveaus dargestellt. Erwartungsgemäß wurde ein umso größerer Abfall im dynamischen E-Modul festgestellt, je höher das Lastniveau war. Nach 5 Mio. Lastzyklen zeigte sich bei einem Belastungsniveau von $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,35 ein Abfall auf ca. 91 %, hingegen war bei $\sigma_o/f_{ct,fl}$ = 0,60 bereits ein signifikant höherer Abfall auf ca. 75% festzustellen.

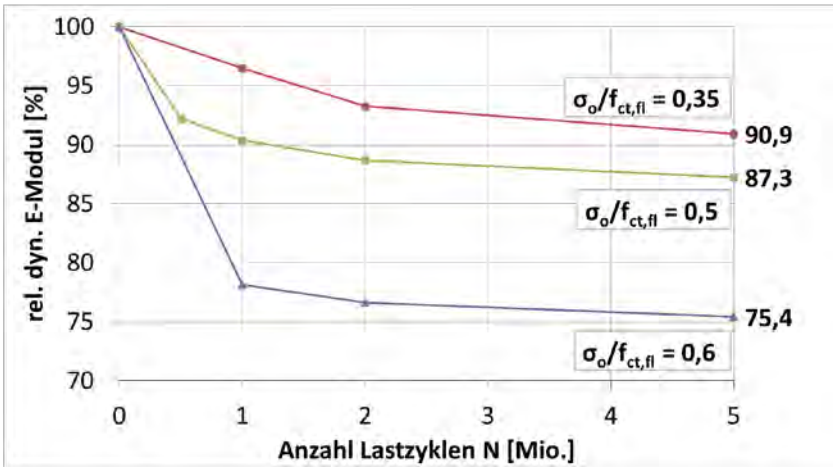


Abb.3: Abfall des relativen dynamischen E-Moduls an Balken in Abhängigkeit der aufgebrachten Lastzyklen mit unterschiedlichen Belastungsniveaus

In Abbildung 4 ist der Abfall des dynamischen E-Moduls über die Balkenlänge exemplarisch dargestellt. Korrespondierend zu der Anordnung der Lasteinleitung im Vierpunktbiegezugversuch bei 40 cm und 120 cm vom linken Auflager zeigt sich im Bereich der maximalen auftretenden Zugspannungen ein nahezu konstanter, jedoch höherer Abfall des relativen dynamischen E-Moduls als in den weiter außenliegenden Bereichen. Damit können auch innerhalb eines großformatigen Balkens verschiedene Spannungsniveaus verfolgt werden.

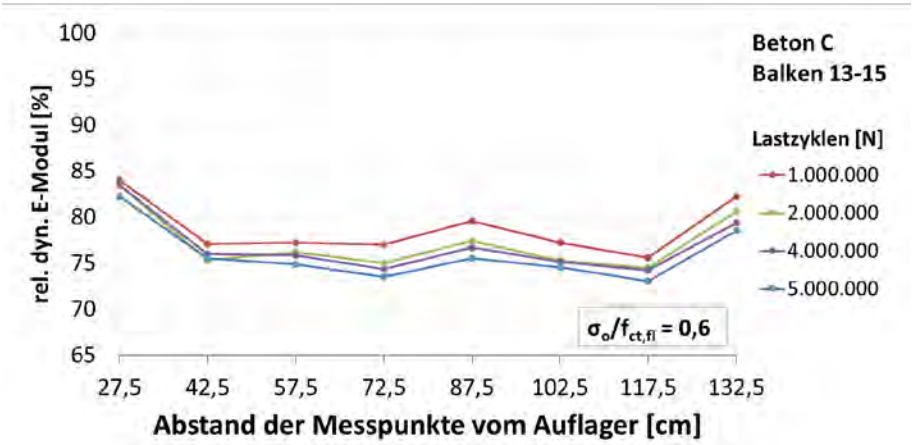


Abb.4: Abfall des relativen dynamischen E-Moduls über die Balkenlänge nach unterschiedlichen Lastzyklen bei einem Belastungsniveau

Nach Abschluss der zyklischen Belastungsversuche wurden sowohl aus dem vorgeschädigten Bereich in Feldmitte als auch aus dem nahezu zugspannungsfreien Bereich über dem Auflager Teilproben entnommen. Diese wurden per Dünnschliff für weitere mikroskopische Untersuchungen präpariert. An diesen Dünnschliffen (6,0 x 10,0 cm²) wurden die Mikrorisse nach Anzahl, Länge und Breite erfasst. Grundlage für die Rissbewertung waren zum einen die Summe der Mikrorissflächen (Risslänge x Rissbreite) innerhalb einer Prüffläche von 5,0 x 5,0 cm², sowie die räumliche Orientierung der Mikrorisse.

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben in der Anzahl der Mikrorisse einen deutlichen Unterschied zwischen vorgeschädigtem Zugbereich und nicht-vorgeschädigtem Auflagerbereich. So stieg die Rissanzahl in der untersuchten Fläche von ca. 175 Einzelrissen auf ca. 400 Einzelrisse an, in gleicher Weise erhöhte sich die Gesamtfläche der Mikrorisse um etwa den Faktor 3 (vgl. tabellarische Auswertung in Tab. 1). Auffallend war, dass die durchschnittliche Rissbreite und Risslänge mit rd. 5 µm bzw. rd. 1,5 mm in beiden Zonen etwa gleich waren. Daraus lässt sich folgern, dass die zunehmende Degradation im Wesentlich auf die Neubildung weiterer Mikrorisse zurückzuführen ist, eine Ausweitung von einmal gebildeten Mikrorissen ist eher der Ausnahmenfall.

Tab.1:
Tabellarische Auflistung der Risscharakteristika

		Zugbereich	**Auflagerbereich**
Anzahl	**[-]**	403	174
Gesamtfläche	**[µm²]**	3.500.000	1.500.000
Mittlere Fläche	**[µm²]**	8.520	8.610
Mittlere Breite	**[µm]**	4,56	5,15
Mittlere Länge	**[µm]**	1504	1569

3.2. Transport und Eindringverhalten

Aus den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Versuchen zeigte sich, dass die Wassereindringtiefe in den ersten vier bis acht Stunden zunächst sehr stark anstieg. Anschliessend flachte die Eindringkurve deutlich ab (Abb. 5). Der von außen

aufgebrachte Wasserdruck (5 bar) baute sich offenbar innerhalb der äußeren rd. 20 bis 30 mm dicken Randzone soweit ab, dass der weitere Wassertransport in das Betoninnere nur mehr über das kapillare Saugen fortgeführt wird.

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, vergrößerte sich die Wassereindringtiefe in diesen Proben gegenüber den „ungerissenen“ Proben mehr oder weniger um die Risstiefe, in diesem Fall um ca. 20 mm.

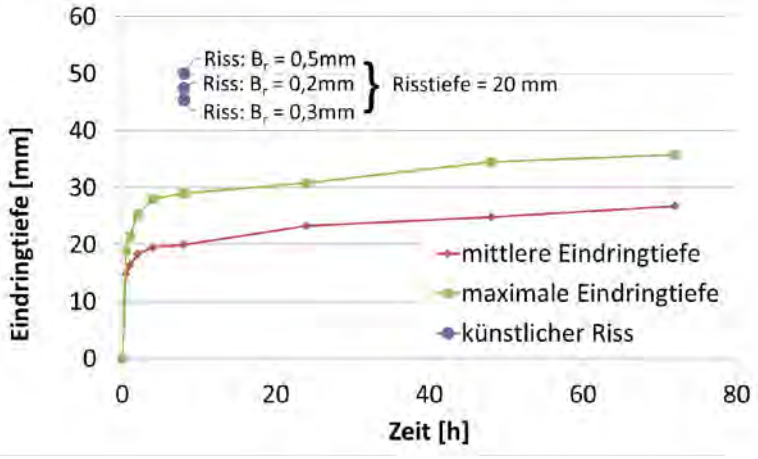


Abb.5: Wassereindringtiefen an ungeschädigten Proben unter Druck in Anlehnung an DIN EN 12390-8 einschl. an Proben mit künstlichem Riss

Parallel zu den Degradationsuntersuchungen wurde auch die kapillare Wasseraufnahme von geschädigtem und ungeschädigtem Beton untersucht. Dazu wurde die zeitliche Entwicklung der Wasseraufnahme an Teilproben (150 x 150 x 15 mm³) bestimmt, die jeweils aus verschiedenen Bereichen der Zugzone zyklisch vorbeanspruchter großformatiger Balken entnommen worden waren. Hierzu wurden jeweils Karstenröhrchen auf der Betonoberfläche fixiert und die Wasseraufnahme über die Zeit erfasst. Es zeigte sich, dass die Wasseraufnahme (durch mehr oder weniger rein kapillares Saugen) im Beton des praktisch nicht vorgeschädigten Referenzbereichs (über dem Auflager) deutlich langsamer abläuft, als im Beton aus der maximal vorgeschädigten Zugzone in Feldmitte.

4. Zusammenfassung

Die präsentierten Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss der zyklischen und mechanischen Belastung (Vorschädigung des Betons) auf das Eindringverhalten von flüssigen Medien und somit auf das Potential einer intensivierten schädigenden AKR.
Die Abhängigkeit der Schädigung von der Anzahl der durchlaufenen Lastzyklen sowie dem Spannungsverhältnis der Oberspannung zur Biegezugfestigkeit wird durch die begleitenden Messungen der Ultraschalllaufzeit erfasst. Zudem kann die Degradation in den rissmikroskopischen Auswertungen charakterisiert werden.
Es konnte anhand von unterschiedlichen Untersuchungen zum Wassereindringverhalten an geschädigten als auch ungeschädigten Probekörpern eine Abhängigkeit der Wassereindringtiefe von der Vorschädigung ausgemacht werden. Dabei zeigte sich, dass mit stärkerer Vorschädigung des Betons die Wassereindringtiefe höher ist.

Literatur/ References

[1] Springenschmid, R: *Die Ermittlung der Spannungen infolge von Schwinden und Hydratationswärme im Beton*. Beton- und Stahlbeton 1984, Heft 10, S. 263 – 269.
[2] Mangold, M.: *Die Entwicklung von Zwangs- und Eigenspannungen in Betonbauteilen während der Hydratation*. Dissertation, TU München, 1994.
[3] Breitenbücher, R., Ibuk, H.: *Expermintally based investigations on the degradation-process of concrete under cyclic load*. Materials and Structures 39 (2006), Issue 7, pp. 717 – 724.
[4] Ibuk, H.: *Ermüdung von Beton unter Druckschwellbelastung*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
[5] Breitenbücher, R.: *Potenzielle Ursachen der Rissbildung in Betonfahrbahndecken*. 16. Internationale Baustofftagung (2006) ibausil, Tagungsbericht - Band 1, Bauhaus-Universität Weimar.
[6] Schubert, F.: *Ausbreitungsverhalten von Ultraschallimpulsen in Beton und Schlussfolgerungen für die zerstörungsfreie Prüfung*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1999.
[7] Oh, B.H.: *Fatigue-life distributions of concrete for various stress levels*. ACI Materials Journal 88 (1991), Issue 2, pp. 122-128.
[8] Holmen, J.O.: *Fatigue of concrete by constant and variable amplitude loading*. PhD Thesis, The Norwegian Institute of Technology, Trondheim, 1979.
[9] Wittmann, F. H., Zhang, P., Zhao, T.: *Eine zerstörungsfreie Messmethode zum Studium des Eindringens von Flüssigkeiten in Beton*. 17. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Tagungsbericht, Band 1 (2009), S. 969-974.
[10] Volkwein, A.: *Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton*. Dissertation,. TU München, 1991.
[11] Kapteina, G.: *Modell zur Beschreibung des Eindringens von Chlorid in Beton von Verkehrsbauwerken*. Dissertation, Technische Universität München, 2011.
[12] Bérubé, M.A.; Dorion, J.F.; Vézina, D.: *Laboratory and Field Investigations of the Influence of Sodium Chloride on Alkali-Silica Reactivity*. Alkali-Silica Reaction in Concrete, Proceedings of the 11th ICAAR, Québec City, Canada, June 2000.
[13] Stark, J. Wicht, B, *Dauerhaftigkeit von Beton*. Springer Verlag, 2013.
[14] Dressler, A.; Schmidt, K.; Heinz, D.: *Avoiding a damaging alkali silica reaction with fly ash*. In: Proceeding of the International Conference EuroCoalAsh 2010, May 27 - 28, 2010, Copenhagen, pp. 179 – 185.
[15] Marsavina, L.; et al.: *Experimental and numerical determination of the chloride penetration in cracked concrete*. Construction and Building Materials 23 (2009), S. 264-274.

Ansprechpartner/ Autors:

Robin Przondziono M.Sc. Robin.Przondziono@rub.de
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher Rolf.Breitenbücher@rub.de
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Weise, F., Voland, K., Meng, B.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Rissbildungs- und Transportmechanismen

1 Motivation und Zielsetzung

In den letzten Jahren sind im deutschen Bundesautobahnnetz verstärkt Schäden an Betonfahrbahndecken aufgetreten, die mit einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Verbindung gebracht werden. Die damit einhergehende oft drastische Reduzierung der Nutzungsdauer der Betonfahrbahndecke führte zu einer starken Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiet. Zentraler Forschungsgegenstand war bisher neben der Suche nach geeigneten präventiven betontechnologischen Maßnahmen vor allem die Entwicklung performanceorientierter Prüfverfahren zur AKR-Prävention. Dabei wurden insbesondere die klimatischen Einwirkungen auf die Betonfahrbahndecke und der externe Alkalieintrag zeitraffend simuliert. Die zusätzlich interagierenden mechanischen Einwirkungen aus dem Verkehr fanden bisher keine Berücksichtigung.

Vor diesem Hintergrund verfolgt die 2011 eingerichtete und 2015 um weitere drei Jahre verlängerte DFG-Forschergruppe 1498 u. a. das Ziel, den Einfluss einer mechanisch induzierten Vorschädigung (Ermüdungsbeanspruchung) auf den AKR-Schädigungsprozess zu klären. Die hierfür erforderliche Beschreibung der vielfältigen interagierenden Schädigungs- und Transportprozesse erfordert eine enge Verknüpfung von Experimenten mit einer mehrskaligen Modellierung. Die experimentelle Basis bildet die mechanische Vorschädigung (Ermüdung) großformatiger Balken aus einem Fahrbahndeckenbeton mit einem erhöhten AKR-Schädigungspotenzial. Aus diesen Balken werden nach der Ermüdungsbeanspruchung kleinformatige Probekörper gewonnen, an denen die Auswirkungen der mechanischen Vorschädigung auf das Betongefüge und die interagierenden Transport- und Schädigungsprozesse analysiert werden. Das Teilprojekt der BAM hat in diesem Kontext die Aufgabe, ganzheitlich die Rissbildungsprozesse und den interagierenden Eintrag bzw. Auslaugung der Alkalien von der mechanisch induzierten Vorschädigung bis zum AKR-Schädigungsprozess in enger Abstimmung mit den Forschungspartnern zu untersuchen. Den Schwerpunkt dieses Beitrags bildet die Charakterisierung der Rissbildungsprozesse durch die mechanische Vorschädigung und ihrer Auswirkungen auf die interagierenden Transportprozesse. Das schließt die Vorstellung der hierfür angewandten innovative Prüftechniken und Prüfmethodologien ein.

2 Betone und Versuchsbeschreibung

2.1 Betonzusammensetzung und Prüfkörperherstellung

Alle Untersuchungen erfolgten im Rahmen der Forschergruppe einheitlich an den praxisorientierten Fahrbahndeckenbetonen A1 und vor allem C1, die sich primär in der Wahl der Gesteinskörnungsart in der Fraktion 2/8 unterschieden (Tabelle 1). Für weiterführende Untersuchungen wurden diese Betone mit NaCl aufdotiert (A2, C2). Die Ergebnisse der Prüfung zur Alkaliempfindlichkeit und die Begründung für die Wahl der eingesetzten langsam reagierenden Gesteinskörnungen sind in [1] aufgeführt. Ferner

werden dort die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des eingesetzten Fahrbahndeckenzementes vom Typ CEM I 42,5 N (sd) aufgezeigt.

Tab. 1: Betonzusammensetzungen

Merkmal			**Betonart**			
			A1	**A2**	**C1**	**C2**
Gesteins-körnungs-fraktionen	Rheinsand 0/2	[Vol.-%]	28		28	
	Granodiorit-Splitt 2/8		15		-	
	Oberrhein-Kies-Edelsplitt 2/8		-		15	
	Granodiorit-Splitt 8/16		27		27	
	Granodiorit-Splitt 16/22		30		30	
Zement	Art: CEM I 42,5 N (s_d)		X			
	$Na_2O_{äqu}$	[M.-%]	0,73			
	Gehalt	[kg/m³]	360			
w/z-Wert			0,42			
Zusatzmittel LPS A 94 (0,2 M.-% bezogen auf Zementgehalt)			X			
Aufdotierung: 1,11 g NaCl/100 g Zement			-	X	-	X

Die Frischbetonkennwerte wurden 5 Minuten nach Beendigung des Mischvorgangs ermittelt. Parallel dazu wurden je Betonage folgende Probekörper hergestellt:

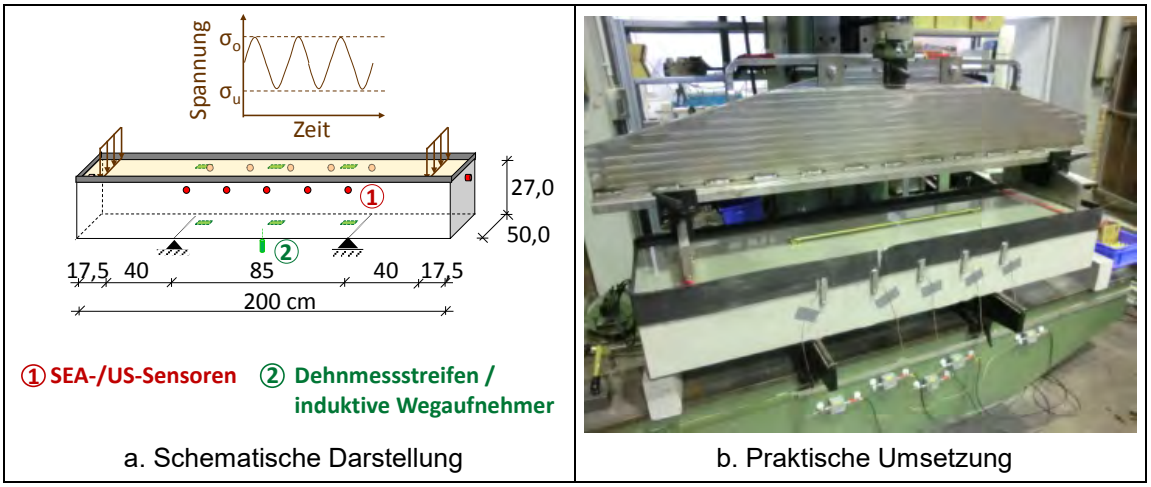
- ein Schwingbalken 27 x 50 x 200 cm^3 (Simulation eines repräsentativen Ausschnitts einer Betonfahrbahnplatte),
- zwei Platten 15 x 60 x 60 cm^3 zur Gewinnung von je drei Prismen 15 x 15 x 60 cm^3 für die Bestimmung der Biegezugfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 12390-5 mit dem 4-Punkt-Biegeversuch (Basis für Festlegung der Oberspannung für zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch)

Nach der jeweiligen Betonage wurden die Prüfkörper drei Tage in der Schalung mit Folienabdeckung belassen. Danach wurden sie ausgeschalt und bis zu einem Alter von 56 Tagen allseitig in Folie verpackt gelagert.

2.2 Versuchsaufbau für mechanische Vorschädigung mit Schadensmonitoring

Ergänzend zum Teilprojekt der RUB wurde eine Prüfmethodik für eine simultane Charakterisierung des Degradations- bzw. Rissbildungsprozesses im Fahrbahndeckenbeton während der Vorschädigung mit einer zyklischen Belastung ohne und mit gleichzeitigem externen Alkalieintrag (Trocken- und Nassschwinger) entwickelt. Realisiert wurde dies mit der in Abbildung 1 dargestellten Versuchsanordnung. Zur Verifizierung des Einflusses des intermittierenden Öffnens und Schließens der Risse in der zugbeanspruchten Betonrandzone auf den externen Alkalieintrag (Nassschwinger) wurde als statisches System ein Einfeldträger mit beidseitigem Kragarm gewählt. Dadurch konnte bei einem zyklischen symmetrischen Lasteintrag in die äußeren Randbereiche der Kragarme eine konstante Biegezugbeanspruchung zwischen den Auflagern auf der Oberseite des Schwingbalkens generiert werden. Ausgehend von den praxisrelevanten Einwirkungskombinationen auf eine Betonfahrbahndecke [2] erfolgten im Teilprojekt

der BAM in der Regel alle Schwingversuche mit einer Oberspannung σ_o von 60 % der Biegezugfestigkeit des Betons und einer konstanten Schwingbreite (σ_o - σ_u) von 1 N/mm². Als Belastungsfrequenz wurde 7 Hz gewählt. Die maximale Lastwechselzahl betrug 5 Millionen. Als aufstehendes Prüfmedium kam eine 5%ige NaCl-Lösung zum Einsatz.



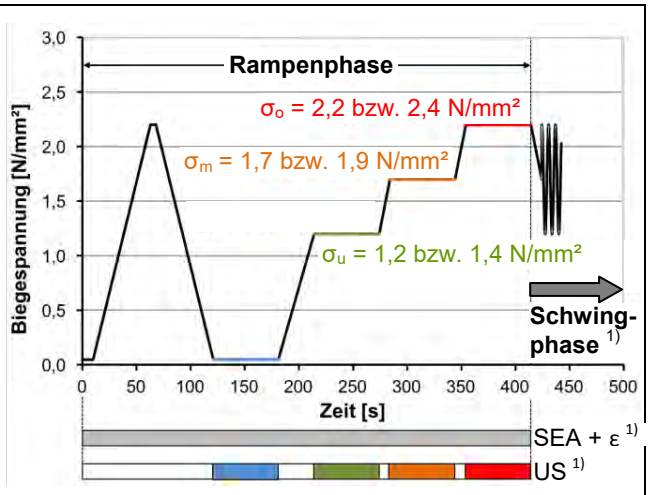
a. Schematische Darstellung

b. Praktische Umsetzung

Abb. 1: Versuchsanordnung für die mechanische Vorschädigung großformatiger Balken im zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch mit gleichzeitig aufstehender NaCl-Lösung mit Zustands- und Schadensmonitoring

Zur simultanen Charakterisierung des Degradationsprozesses im Schwingbalken während des zyklischen 4-Punkt-Biegeversuchs wurde ein aus intermittierenden Ruhe- und Belastungszyklen bestehendes Lastregime entwickelt. Es ermöglicht einen optimalen Einsatz geeigneter zerstörungsfreier Prüftechnik zur Erfassung relevanter Zustands- und Schädigungsindikatoren (Abb. 2). Eine detaillierte Beschreibung der angewandten Prüfmethodologie ist [3] zu entnehmen.

a. Gesamtprüfablauf



b. Ablauf des Belastungszyklus

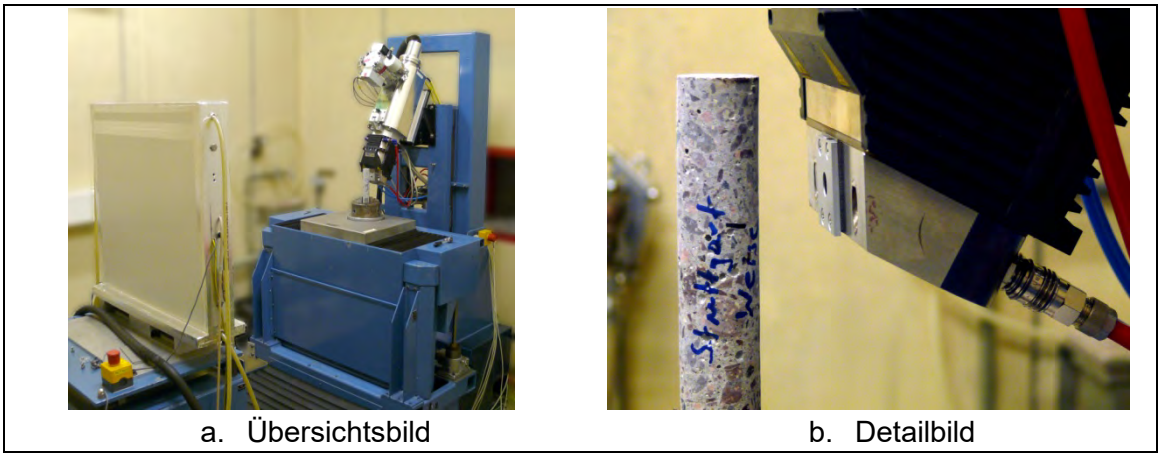
1) 5 x 10^4 Lastwechsel

2) SEA – Schallemissionsanalyse; ε – Dehnung, US – Ultraschall)

Abb. 2: Prüfregime für den zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch großformatiger Balken mit Zustands- und Schadensmonitoring

2.3 Risscharakterisierung im vorgeschädigten Beton mit Röntgen-3D-CT

Zur räumlichen Charakterisierung der durch die zyklische Beanspruchung induzierten Risse im Beton wurden Bohrkerne aus den Schwingbalken ohne und mit mechanischer Vorschädigung vergleichend röntgentomografisch untersucht. Nähere Einzelheiten zu diesem Prüfverfahren können [4, 5] entnommen werden. Allerdings erwies sich die konventionelle röntgentomografische Untersuchung der Bohrkerne (Ø 50 mm und 30 mm) mit der Mikrofokusanlage für die Visualisierung der durch die zyklische Beanspruchung induzierten Risse als unzureichend. Deshalb wurden Teilbereiche des gesamten CT-Messvolumens mit der „Region of Interest Technique“ (ROI-Technik) vergrößert abgebildet (Abb. 3). Für die Rekonstruktion der ROI-CT wurde die Software CERA der Siemens AG eingesetzt. Sie bietet einen speziellen Bildfilter und eine automatische Bildausrichtung (Alignment) für die ROI-CT. Um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei den Messungen zu erzielen, wurden die Daten mit einer Belichtungszeit von 20 Sekunden mit 2400 Winkelschritten über 360 aufgenommen. Zusätzlich gelangte ein 1 mm Cu-Vorfilter bei einer Röhrenspannung von 130 kV und einem Röhrenstrom von 160 µA mit einem 2k Perkin Elmer Flachdetektor zum Einsatz. Es konnte so die Ortsauflösung bei den untersuchten Bohrkernen (∅ 30 mm) auf 8 µm verbessert werden, was eine Auflösung der Risse ab einer Breite von ca. 5 µm (Risslänge ≥ 24 µm) ermöglicht.



a. Übersichtsbild b. Detailbild

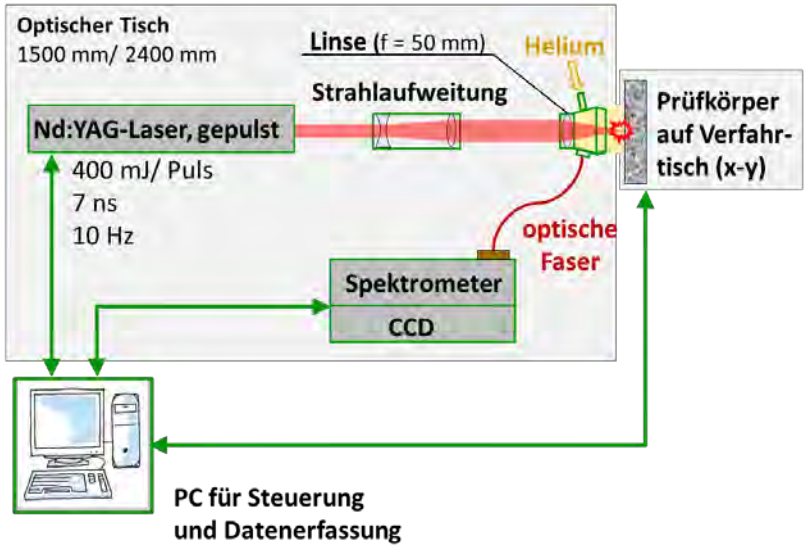
Abb. 3: Messanordnung für ROI-CT

Für die quantitative Auswertung der Risse in der Betonmatrix müssen diese identifiziert und ihre charakteristischen Kennwerte ermittelt werden. Aufgrund der bei den CT-Messungen anfallenden großen Datenmengen erfolgte die Auswertung automatisch mit einem vom Zuse-Institut Berlin (ZIB) in Zusammenarbeit mit der BAM entwickelten Softwaretool [6, 7, 8]. Dieses wurde in das Programm ZIBAmira implementiert [9]. Nach dem Einlesen des CT-Datensatzes in ZIBAmira wird eine Maske erzeugt, um Fehler am Objektrand zu vermeiden. Im nächsten Schritt wird eine merkmalserhaltene iterative Medianfilterung durchgeführt. Die eigentliche Risserkennung erfolgt mittels Mustererkennung (Template Matching). Alle ermittelten Risse lassen sich im 2D-Schnitt oder als 3D-Isofläche darstellen. Ferner kann die Lage und Orientierung der im Probekörper vorhandenen Risse visualisiert werden. Für die quantitative Auswertung auf Voxelbasis werden die Einzelrisse mit ihren Eigenschaften in Listen abgelegt.

2.4. Analyse des Alkalieintrags im Beton mit LIBS

Zur Verifizierung der Auswirkungen der Vorschädigung des Fahrbahndeckenbetons auf den Alkali- und Chlorideintrag gelangte aufgrund seiner im Vergleich zur Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (µ-RFA) höheren Na-Sensitivität die Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) zum Einsatz. [10-12]

Das Messprinzip dieses Prüfverfahrens ist in der Abbildung 4 dargestellt. So wird hier ein gepulster Laserstrahl zunächst fokussiert und dann auf die Baustoffoberfläche appliziert. Durch die hohe Leistungsdichte des applizierten Laserstrahls wird ein kleines Volumen des Baustoffs verdampft und ein Plasma erzeugt. Dieses zerfällt bei seiner Abkühlung unter Emission einer elementspezifischen Strahlung. Ihre spektroskopische Analyse ermöglicht den Nachweis der Elemente. Mittels Kalibrierung sind auch quantitative Aussagen möglich. Im vorliegenden Fall wurde insbesondere die Natrium-, Chlor- und Calciumverteilung in verschiedenartig beanspruchten Vertikalschnitten eines Schwingbalkens mit aufstehender 5%iger Natriumchloridlösung mittels LIBS bestimmt. Letzteres ermöglicht die Separation der primär interessierenden Zementsteinmatrix von der Gesteinskörnung mittels sogenannten Zementsteinkriteriums. Dabei wird der Umstand genutzt, dass die Zementsteinmatrix in der Regel einen wesentlich höheren Calciumgehalt als die Gesteinskörnung aufweist. Angemerkt sei, dass aufgrund der gewählten Ortsauflösung bei den LIBS-Messungen die Gesteinskörnung erst ab einem Korndurchmesser von 0,5 mm eliminiert wird. Deshalb bezieht sich im vorliegenden Fall der ausgewiesene Natrium- und Chloridgehalt auf den Feinmörtelanteil des Betons.



a. Schematische Darstellung des Messprinzips

b. Anregung der Betonoberfläche mittels Laserpuls

Abb. 4: Messaufbau von LIBS in Anlehnung an [10]

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Mechanische Vorschädigung des Betons mit Schadensmonitoring

Zur Charakterisierung des Degradationsprozesses in der zugbeanspruchten Betonrandzone während des 4-Punkt-Biegeversuchs ohne aufstehende Prüflösung (Trok-

kenschwinger) hat sich im ***Ruhezyklus*** der Einsatz von Ultraschall mit Anregung der Oberflächenwelle bewährt. So zeigt die Abb. 5 exemplarisch für zwei Schwingbalken der Betonart C2, den typischen Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl. Der bei beiden Balken erkennbare starke Abfall dieses Parameters zu Beginn der zyklischen Beanspruchung lässt den Schluss zu, dass in diesem Belastungsstadium (≤ 1,0 Million Lastwechsel) der Degradationsprozess in der äußeren maximal zugbeanspruchten Betonrandzone am stärksten ausgeprägt ist. Den deutlichsten Abfall weist mit ca. 18 % der bei 3,25 Millionen Lastwechseln gebrochene Schwingbalken C2-3-IV auf. Beim Schwingbalken C2-2-IV hingegen vermindert sich der relative dynamische E-Modul in diesem Belastungsstadium lediglich um ca. 8 %. Allerdings erfährt der relative dynamische E-Modul bei diesem Schwingbalken mit zunehmender Lastwechselzahl eine weitere signifikante Verminderung.

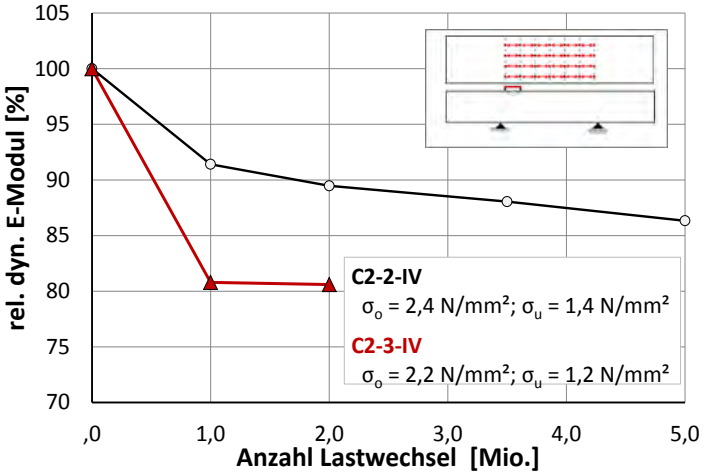


Abb. 5: Vergleich der Mittelwerte des mit Ultraschall im Ruhezyklus des 4-Punkt-Biegeversuchs ermittelten relativen dynamischen E-Moduls der Balken C2-IV und C3-IV in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl

Im ***Belastungszyklus*** lieferten unabhängig vom Vorhandensein eines aufstehenden Prüfmediums vor allem die Dehnungsmessungen auf der Ober- bzw. Unterseite des Schwingbalkens und die Schallemissionsanalyse wertvolle Informationen zur detaillierten Bewertung des Degradationsprozesses im Beton. So zeigt die Abbildung 6 exemplarisch für die Schwingbalken der Betonart C2 (Trockenschwinger), die in den einzelnen Laststufen der Rampenphasen auf der Balkenunterseite ermittelten Dehnungen sowie die in der gesamten Rampenphase auftretenden SE-Ereignisse in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl.

Beide Schwingbalken weisen vor allem im ersten Belastungszyklus die mit Abstand höchste Schallemissionsaktivität auf. Die dabei ermittelte doppelt so hohe Anzahl der SE-Ereignisse beim Schwingbalken C2-3-IV gegenüber C2-2-IV ist ein Indikator für eine verstärkte Mikrorissbildung. Im weiteren Verlauf der zyklischen Beanspruchung sind abgesehen von kleineren SE-Anzeigen in den darauffolgenden Belastungszyklen insbesondere beim Schwingbalken C2-3-IV ab 3,1 Millionen Lastwechsel erste Anzeichen einer erhöhten Schallemissionsaktivität erkennbar. Diese erfährt in der Rampenphase des 65. Belastungszyklus (3,25 Millionen Lastwechsel) eine signifikante Erhöhung und kündigt so den in der darauffolgenden Schwingphase eingetretenen

Ermüdungsbruch an. Der indirekt mit der SEA ermittelte Verlauf der Betondegradation in den Schwingbalken spiegelt sich auch in den auf der Unterseite des Schwingbalkens in verschiedenen Laststufen der Rampenphase gemessenen Stauchungen wider. So ist beim Schwingbalken C2-3-IV sowohl der Anfangswert als auch die Zunahme der Stauchung auf dem jeweiligen Lastniveau mit zunehmender Lastwechselzahl deutlich stärker ausgeprägt. Der Ermüdungsbruch kündigt sich auch hier ab dem 62. Belastungszyklus (3,1 Millionen Lastwechsel) an. Das lässt den Schluss zu, dass sich der Ermüdungsbruch eines Schwingbalkens nicht langfristig ankündigt, sondern vielmehr mit einer geringen Vorwarnzeit eintritt.

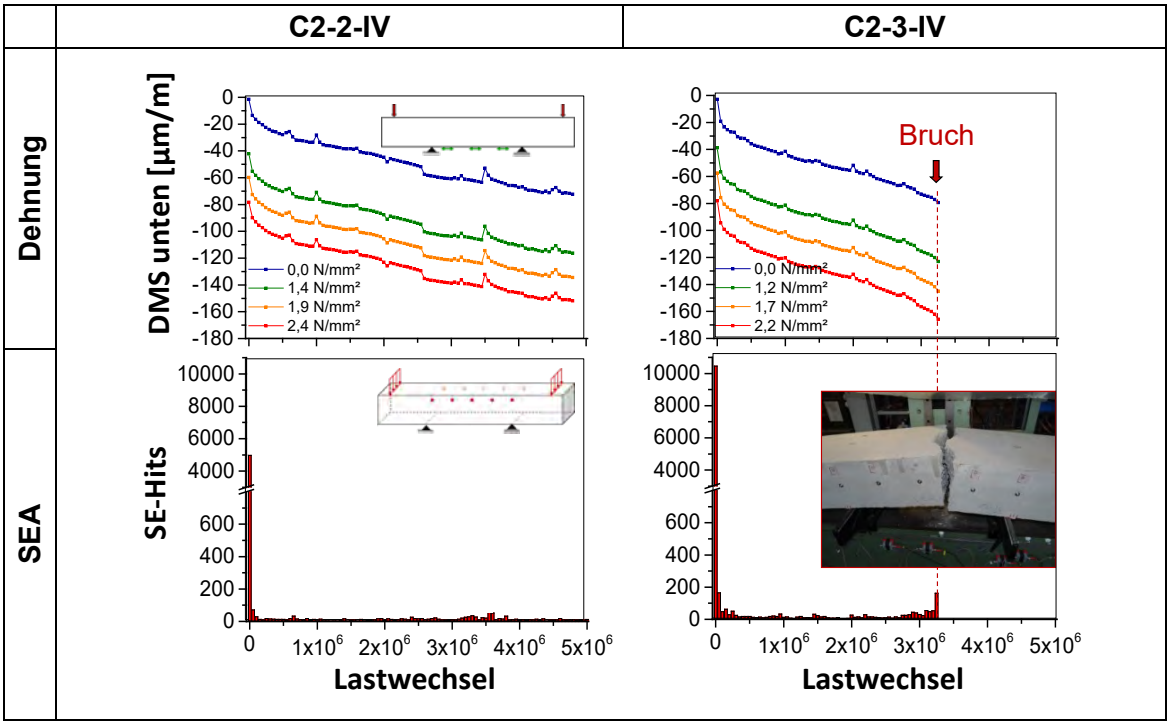


Abb. 6: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der bei den Balken C2-2-IV und C2-3-IV in den Belastungszyklen ermittelten Dehnung auf der Balkenunterseite und Schallemissionsaktivität in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl

3.2. Räumliche Risscharakterisierung des vorgeschädigten Betongefüges

Die Basis für die röntgentomografischen Untersuchungen bildete der vertikal aus dem vorgeschädigten Schwingbalken C2-3-IV in einem Abstand von 20 cm zum Ort des Ermüdungsbruchs entnommene Bohrkern. Dieser wurde vergleichend in der zugbeanspruchten Betonrandzone (maximale Betondegradation) und im Bereich der Nulllinie (vernachlässigbare Beanspruchung) mit der im Bild 7a aufgezeigten Messanordnung tomografiert. Nach der Anfertigung der Übersichtsaufnahmen für jeden Messbereich wurden mit ROI-Technik Teilvolumina mit der im Bild 7a ausgewiesenen Dimension vergrößert abgebildet. Das ermöglichte eine Risserkennung ab einer Breite von ca. 5 µm (Risslänge ≥ 24 µm). Das Bild 7b zeigt vergleichend die in beiden ROI-Teilvolumina extrahierten Risse als 3D-Isosurface Darstellung. Das bereits visuell erkennbar verstärkte Rissaufkommen im oberen Messbereich mit der stark ausgeprägten Betondegradation wird auch durch die statistische Rissauswertung belegt

(Tab. 2). So ist das gesamte Rissvolumen im oberen Messbereich mehr als doppelt so hoch wie in der Mitte.

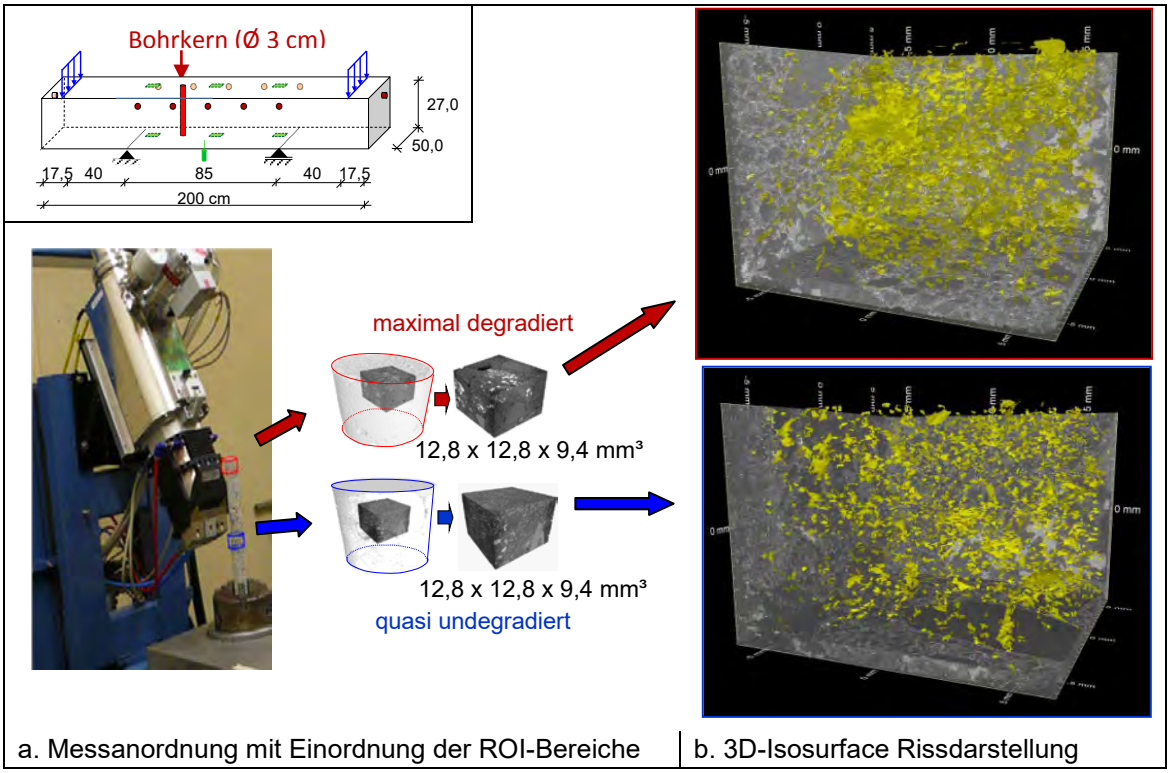


Abb. 7: Röntgentomografische Charakterisierung von unterschiedlich degradierten Abschnitten eines Bohrkerns aus einem vorgeschädigtem Balken C2-3-IV (3,25 Mio. Lastwechsel)

Tab. 2: Vergleich der Rissparameter im oberen und mittleren ROI-Messbereich des Bohrkerns aus dem mechanisch vorgeschädigten Balken C2-3-IV

Messbereich	Anzahl der Risse	Rissvolumen, gesamt	Mittleres Rissvolumen pro Riss
oben	3697	3,77 mm³	0,00102 mm³
Mitte	2026	1,51 mm³	0,000746 mm³

Einschränkend ist zu erwähnen, dass noch Verbesserungsbedarf beim Softwaretool zur automatisierten Risserkennung besteht. So bereitet mitunter die Erkennbarkeit durchgehender Risse Probleme, was die Belastbarkeit der ausgewiesenen Rissanzahl einschränkt. Weiterhin bedarf es bei einem geringen radiografischen Kontrast zwischen der Gesteinskörnung und der Zementsteinmatrix bei der automatisierten Lagezuordnung der Risse (Korninneres, Korngrenze, Zementsteinmatrix) einer weiteren Softwareverbesserung. Dennoch belegen die gewonnenen Ergebnisse das große Potenzial der Röntgen 3D-CT.

3.4. Analyse des Tausalzeintrags während mechanischer Vorschädigung

Die Auswirkungen einer mechanischen Vorschädigung auf den Natriumeintrag in einen Schwingbalken der Betonart A1 im zyklischen 4-Punkt-Biegeversuch mit gleichzeitig aufstehender 5%iger Natriumchloridlösung zeigt exemplarisch die Abbildung 8. So wurde hier die Natriumverteilung vergleichend an zwei Vertikalschnitten ohne und mit ma-

ximaler Biegezugbeanspruchung auf der Balkenoberseite mit LIBS bestimmt. Es ist sowohl in den Flächenscans mit eliminiertem Natrium in der groben Gesteinskörnung als auch in den Tiefenprofilen deutlich erkennbar, dass das Natrium wesentlich tiefer und in größerer Menge in die zugbeanspruchte Betonrandzone (Vertikalschnitt B-B) eindringt.

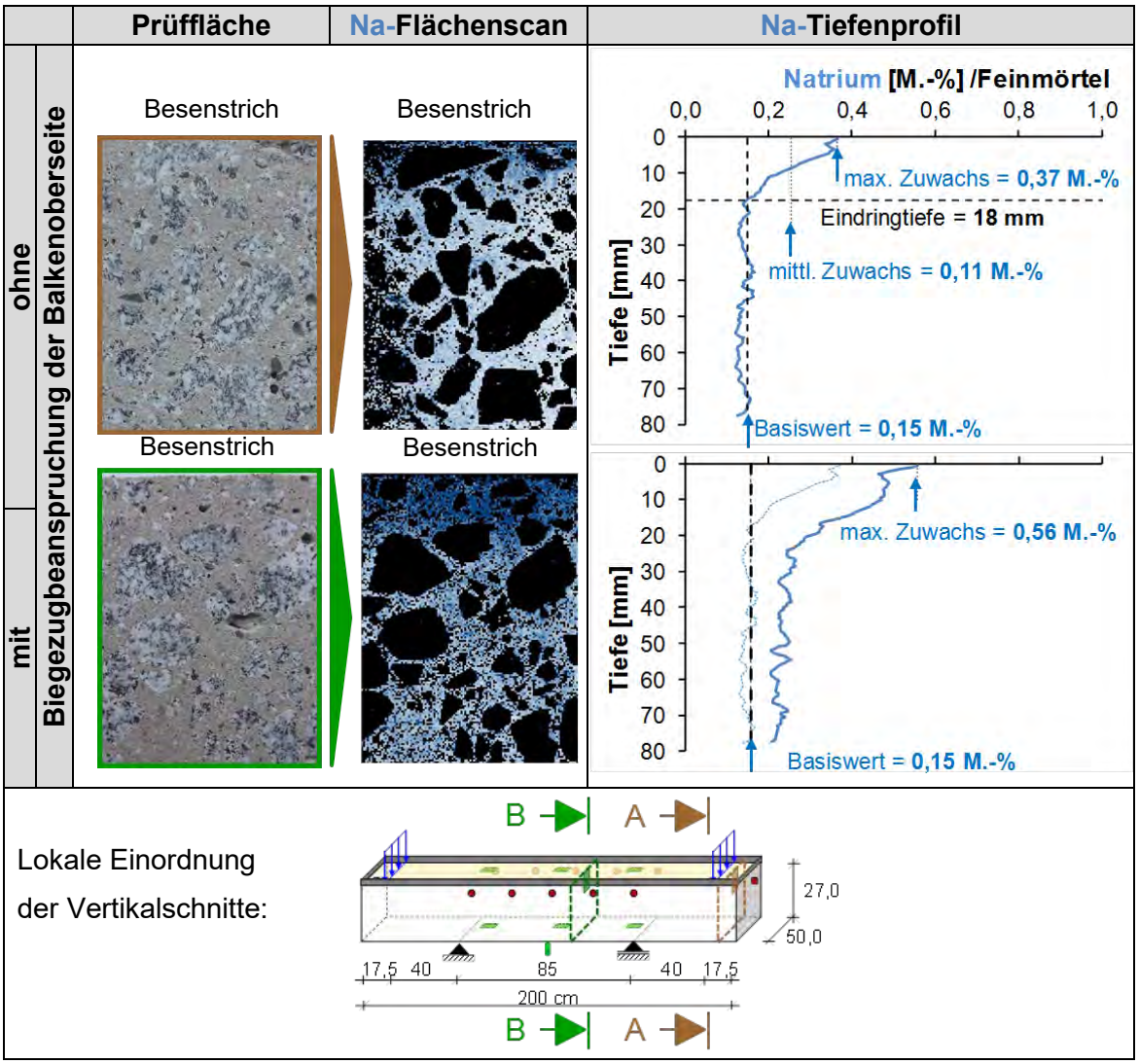


Abb. 8: Natriumeintrag in die Randzone des Schwingbalkens A1-1-IV nach zyklischer Beanspruchung mit gleichzeitig aufstehender Prüflösung in Abhängigkeit von der Ausprägung der Betondegradation

4. Zusammenfassung und Ausblick

Mit den hier im Rahmen der DFG-Forschergruppe 1498 durchgeführten Untersuchungen wurden zunächst in Ergänzung zum Teilprojekt der RUB die prüftechnischen Voraussetzungen für eine weitere Verbesserung der Charakterisierung der Degradation bzw. Rissbildung im Fahrbahndeckenbeton durch die mechanisch induzierte Vorschädigung geschaffen.

Zur besseren Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs des Degradationsprozesses im großformatigen Schwingbalken während des zyklischen 4-Punkt-Biegeversuchs wurde ein aus Ruhe- und Belastungszyklus bestehendes Lastregime entwickelt, was den optimalen Einsatz geeigneter zerstörungsfreier Prüftechnik zur Erfassung relevanter Zustands- und Schädigungsindikatoren ermöglicht. Dabei hat sich im Ruhezyklus der Einsatz von Ultraschall mit Anregung der Oberflächenwelle zur Charakterisierung der Degradation der auf Biegezug beanspruchten Betonrandzone bewährt. Im Belastungszyklus hingegen erwies sich die kombinierte Anwendung der Schallemissionsanalyse und der Messung der Dehnung auf der Ober- bzw. Unterseite des Schwingbalkens als zielführend. So konnten beispielsweise mit dieser Prüfmethodik die drei typischen Phasen der Schadensevolution bei einer Ermüdungsbeanspruchung gezeigt werden. Offensichtlich wurde dabei, dass das Versagen des Schwingbalkens (3. Phase des Ermüdungsprozesses) sich nicht langfristig ankündigt.

Die zusätzlich durchgeführte Weiterentwicklung der Röntgen 3D-CT für die Charakterisierung der Rissbildung infolge mechanischer Vorschädigung beinhaltete neben der Optimierung der CT-Messanordnung auch den Einsatz der ROI-Technik zur Erhöhung der Ortsauflösung für eine bessere Visualisierung der Risse im Beton. Zusätzlich wurde das gemeinsam von der BAM und dem ZIB entwickelte automatisierte Risserkennungssystem erfolgreich erprobt, was auch die Identifikation weiterer notwendiger Verbesserungen einschloss. Basierend auf dieser Prüfmethodologie wurde exemplarisch an einem Bohrkern aus einem mechanisch vorgeschädigten Schwingbalken der Schädigungsgradient über der Höhe abgebildet.

Zur Verifizierung der Auswirkungen der Vorschädigung auf den Natriumeintrag fand aufgrund seiner im Vergleich zur µ-RFA höheren Sensitivität das LIBS-Verfahren Einsatz. Es wurde so der Nachweis erbracht, dass durch die mechanische Vorschädigung das Natrium signifikant tiefer und in größeren Mengen in den Beton eindringt.

In der bereits genehmigten zweiten Förderperiode der Forschergruppe gilt es, insbesondere für die geplanten 4-Punkt-Biegeversuche mit großformatigen Schwingbalken mit aufstehender Prüflösung, die für die in-situ Verfolgung der Rissbildungsprozesse optimierte Prüfmethodik um die Sensorik für die zeitliche und räumliche Erfassung des Feuchte- und Salztransports zu erweitern. Geplant ist hier die Nutzung der Time Domaine Reflektografie (TDR). Weiterhin soll zur besseren räumlichen Visualisierung der Risse infolge mechanischer Vorschädigung bzw. AKR das automatisierte Risserkennungssystem weiter verbessert werden. Zusätzlich ist es geplant, die Röntgen 3D-CT unter Nutzung bereits vorhandener eigener Erfahrungen [13] auch für die grundlagenorientierte Analyse der Transportvorgänge in Fahrbahndeckenbetonen ohne und mit mechanisch induzierter Vorschädigung zu ertüchtigen und anzuwenden. In diesem Kontext soll auch die Ortsauflösung des LIBS-Verfahrens für die Analyse des Alkalieintrags weiter verbessert werden. All dies bildet die Grundlage für die wirklichkeitsnahe Modellierung der Rissbildungs- und Transportprozesse auf Mesoebene.

Danksagung

Für die Unterstützung bei den zyklischen 4-Punkt-Biegeversuchen danken wir Herrn Dipl.-Ing. S. Pirskawetz (BAM). Weiterhin danken wir Herrn Dr. med. K. Ehrig und Ing. D. Meinel (BAM) für die Durchführung und Auswertung der CT-Aufnahmen. Ebenfalls gebührt unserer Dank Herrn Dipl.-Phys. G. Wilsch und M.Eng. Steven Millar (BAM) für die Durchführung und Auswertung der LIBS-Messungen. Unser besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgesellschaft für die Förderung des Projekts.

Literatur

[1] Giebson, C.; Voland, K.; Ludwig, H.-M. und B. Meng: Untersuchungen zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion in vorgeschädigten Fahrbahndeckenbetonen. In: Beton und Stahlbetonbau, 110 (2015), Heft 1, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, S. 13-21.

[2] Przondziono, R.; Timothy, J.; Nguyen, M.; Weise, F.; Breitenbücher, R.; Meschke, G. und B. Meng: Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR. In: Beton und Stahlbetonbau, 110 (2015), Heft 1, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, S. 3-12.

[3] Weise, F.; Wiedmann, A.; Voland, K.; Kotan, E.; Ehrig, K. und H.S. Müller: Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbeton. In: Beton und Stahlbetonbau, 110 (2015), Heft 1, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, S. 22-33.

[4] Weise, F.; Onel, Y. and F. Dehn: Application of X-ray tomografy for the verification of damage mechanism in concrete. In: Proceedings of the International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR), Cape Town, South Africa, 21-23 November 2005.

[5] Weise, F.; Pirskawetz, S.; Müller, U. und B. Meng: Charakterisierung der Schädigungsprozesse in Betonen mit innovativen Prüftechniken. In: Beton, 56 (2006), Heft 6, Verlag Bau + Technik, Erkrath, 2006.

[6] Ehrig, K.; Goebbels, J.; Meinel, D.; Paetsch, O.; Prohaska, S. and V. Zobel: Comparison of crack detection methods for analyzing damage processes in concrete with computed tomography, DIR 2011 International symposium on digital industrial radiology and computed tomography, Proceedings, DGZfP-BB 128, Seite 1-8..

[7] Paetsch, O.; Baum, D.; Breßler, D.; Ehrig, K.; Meinel, D. und S. Prohaska: 3-D-Visualisierung und statistische Analyse von Rissen in mit Computer-Tomographie untersuchten Betonproben. DGZfP-Jahrestagung 2013, DGZfP-BB 141, Dresden, 2013.

[8] Paetsch, O.; Baum, D.; Ehrig, K.; Meinel, D. und S. Prohaska: Vergleich automatischer 3-D-Risserkennungsmethoden für die quantitative Analyse der Schadensentwicklung in Betonproben mit Computer Tomographie. DACH-Tagung 2012, DGZfP-BB 136, Graz, 2012.

[9] Stalling, D.; Westerhoff, M. and H.-C. Hege: Amira: A Highly Interactive System for Visual Data Analysis. In C.D. Hansen, C. R. Johnson (eds.), The Visualization Handbook, Ch. 38, pp. 749-767, Elsevier, 2005.

[10] Molkenthin, A.: Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen. Dissertation, BAM-Dissertationsreihe, Band 42, Berlin (2009).

[11] Wilsch, G.; Eichler, T.; Millar, S. and D. Schaurich: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) - alternative to wet chemistry and micro-XRF. In: Proceedings of “1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials”, Berlin (2013).

[12] Millar, S.; Wilsch, G.; Eichler, T.; Cassian, G. und H. Wiggenhauser: Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) im Bauwesen – innovative Baustoffanalyse. In: Beton und Stahlbetonbau, 110 (2015), Heft 8, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

[13] Weise, F., Onel, Y. und J. Goebbels: Analyse des Gefüge- und Feuchtezustandes in mineralischen Baustoffen mit der Mikro-Röntgen-3D-Computertomografie. In: Bauphysik 29 (2007) Heft 3, S. 194-201.

Ansprechpartner:
Dr.-Ing. Frank Weise frank.weise@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Meschke, G., Timothy, J.J., Nguyen, M.N., Hofmann, M.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Numerische Modellierung

1. Einleitung

Zuverlässige Prognosen der (Rest-) Lebensdauer von durch AKR betroffenen Betonstrukturen erfordern numerische Modelle, die einerseits in der Lage sind, den Transport der Alkalien im Betongefüge und anderseits die Schädigungsprozesse infolge der Reaktion der alkaliempfindlichen Zuschlagsbestandteile mit der Porenflüssigkeit zu beschreiben. Im gegenständlichen Beitrag werden numerische Modelle für den Transport von Alkalien im teilgesättigten Porenraum und die durch AKR hervorgerufene Schädigungen in Betontragwerken, insbesondere in Fahrbahnplatten, welche im Rahmen der DFG-Forschergruppe 1498 entwickelt wurden, zusammengefasst. Dabei werden alle für den kombinierten Transport von Porenwasser und Alkalien innerhalb des intakten bzw. dem durch Überfahren vorgeschädigten Betongefüges wesentlichen Transportmechanismen berücksichtigt. Dies umfasst neben der Ionendiffusion insbesondere den advektiven Transport infolge der Bewegung des Porenwassers im Porenraum bzw. in den Mikrorissen, die Ionenadsorption entlang der Porengrenzflächen und schließlich die Auswirkung von Ionen-Ionen-Interaktionen auf den Alkalientransport [1] [2]. Für die einzelnen, auf sehr unterschiedlichen räumlichen Skalen ablaufenden Mechanismen, wurden geeignete mathematische Modelle entwickelt, die letztlich eine Beschreibung der Transportmechanismen auf makroskopischer Ebene ermöglichen. Wichtig für zyklisch, durch Überfahren beanspruchte Fahrbahndecken ist dabei die Berücksichtigung von diffus verteilten Mikrorissen, da diese Risse naturgemäß zu einem beschleunigten Eindringen der Alkalien in das Betoninnere führen. Hierzu werden gekoppelte numerische Methoden auf Basis der Theorie poröser Medien [3] sowie Methoden der Kontinuums-Mikromechanik [4] angewendet. In den Kapiteln 2-6 werden zunächst die einzelnen Ebenen der Modellierung von Alkalientransport beschrieben. Kapitel 7 widmet sich schließlich der Kopplung von Modellen für den Alkalientransport mit einem numerischen Modell für die AKR-induzierte Schädigungsentwicklung im Beton.

2. Numerische Modellierung von Ionentransport im Porenwasser

Als unterster Baustein der Modellierung von Alkalientransport wird zunächst der Ionentransport in konzentrierten Lösungen, also dem Porenwasser, unabhängig von der Porenstruktur betrachtet. Um die Auswirkungen von Ionen-Ionen Interaktionen für unterschiedliche Ionencocktails direkt quantifizieren zu können, wurde die Nernst-Planck-Poisson Gleichung für die individuellen Ionenphasen und deren Interaktionen herangezogen [5] [6]. Das im Rahmen der Finite Elemente Methode implementierte Modell wurde anhand eines analytischen Modells für den Double-Layer Effekt [7] sowie von Ergebnissen eines Migrationstest betreffend die Ionendiffusion unter einem aufgebrachten elektrischen Feld [6] erfolgreich validiert (siehe Abb 1).

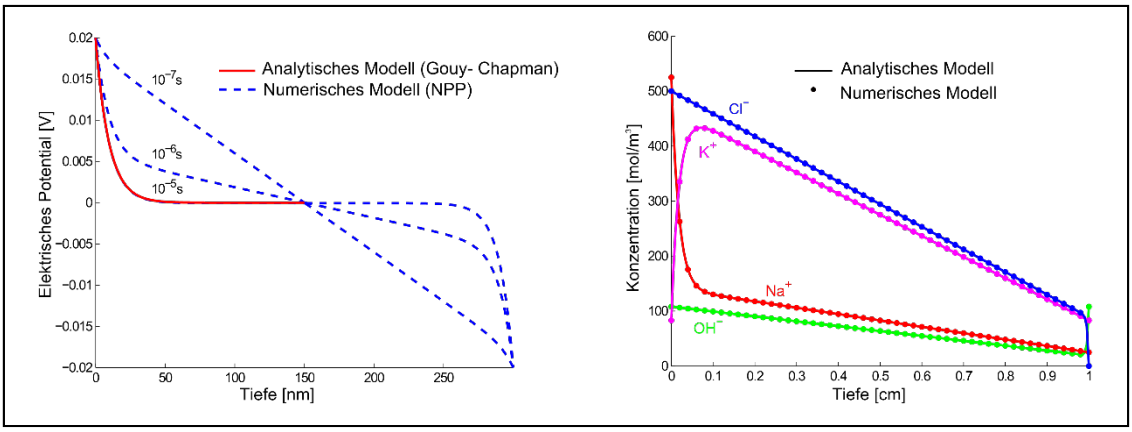


Abb 1: Validierung des Modells für Ionen-Ionen-Interaktionen im Porenfluid. Links: Verifizierung des numerischen Nernst-Plank-Poisson (NPP) Modells anhand der analytischen Lösung für den Double-Layer Effekts [7] **.** Räumliche Verteilung des elektrischen Potentials für eine 1mol/m^3 KCl Lösung zu drei Zeitpunkten nach Aufbringen einer Spannung von 0.02 V. Rechts: Profile der stationären Ionenkonzentration in einem Migrationstest für konzentrierte Ionencocktails. Vergleich der Modellrechnung mit Ergebnissen nach [6].

3. Modellierung von Alkalientransport im un- und vorgeschädigten Beton

Kennt man den intrinsischen Diffusionskoeffizienten $D_{0,i}$ für die Migration einzelner Ionenspezies i, so stellt sich die Frage des effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} für den intakten Beton. Zementgebundene Werkstoffe sind durch eine komplexe Porenstruktur gekennzeichnet, die von der nm- Skale der Gelporen über die Kapillarporen bis zu Luftporen im sub-mm Bereich reicht. Der Einfluss der Topologie des Porenraums (Konnektivität, Konstriktivität) auf die Diffusivität wird i.a. über den Tortuositätsparameter τ in integraler Form [8] erfasst.

Zu dessen Bestimmung werden auf Basis des im Rahmen der Forschergruppe entwickelten Kaskaden-Mikromechanik-Modells (*Cascade Continuum Micromechanics mode*l (CCM), siehe [9]) kann die Tortuosität in Abhängigkeit der Porosität φ und dem sogenannten Kaskaden-Index n ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3^n(3\varphi - 1)}{\varphi^{1-n} - \varphi^{-n} + 2\varphi \cdot 3^n} \qquad (1)$$

Das CCM für Elektrolyttransport berücksichtigt mehrere Homogenisierungsschritte im Sinne eines Mehrskalenmodells. Der Index n beschreibt die Konnektivität des Porenraums [10]. Dieser Index wird für Beton auf Basis zahlreicher Versuchsergebnisse mit $n = 8$ angegeben.

Die Präsenz von diffus verteilten Mikrorissen im Falle eines vorgeschädigten Betons verändert dessen Eigenschaften in Bezug auf Alkalientransport maßgeblich. Insbesondere kann dadurch eine starke Richtungsabhängigkeit (Anisotropie) induziert werden. Zur Berücksichtigung von Vorschädigung wurde im Rahmen der Forschergruppe das zuvor beschriebene Kaskaden-Ionentransportmodell erweitert. Dazu wurden Mikrorisse geometrisch als Grenzfall extrem schmaler Ellipsoide idealisiert (sogenannte "*Penny-shaped cracks*"). Diese sind durch eine Rissdichte sowie eine durchschnittliche Rissfläche und Rissorientierung gekennzeichnet. Nach einer Homogenisierung (einer Art Durchschnittsbildung) der Risse im Rahmen eines

sogenannten repräsentativen Elementarvolumens erhält man die durch Vorschädigung modifizierte Diffusivität zu

$$\mathbf{D}_{\mathrm{hom}} = D_{0,i}\varphi_c\boldsymbol{\gamma} + \mathbf{D}_{0,i} \tag{2}$$

welche nun als Tensor dargestellt werden muss, da die Transporteigenschaften richtungsabhängig sind. In Glg. (2) ist $\varphi_c \in [0,1]$ das spezifische Rissvolumen der Mikrorisse und $\boldsymbol{\gamma}$ ist ein sogenannter Interaktionstensor, der den Effekt der die Mikrorisse umgebenden porösen Matrix auf die Transporteigenschaften berücksichtigt. Details des Homogenisierungmodells sind in [9] und [10] enthalten.

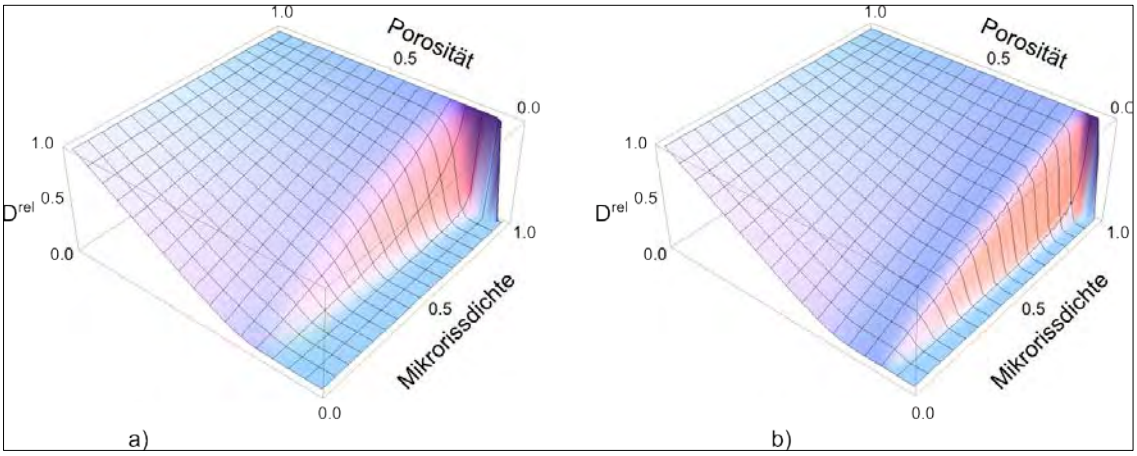


Abb 2: Homogenisierte relative Diffusivität von vorgeschädigtem Beton in Abhängigkeit von der Porosität und der Mikrorissdichte a) Längen-Rissweiten-Verhältnis der Mikrorisse ε=0.01, b) Längen-Rissweiten-Verhältnis ε=0.00001.

Abb **2** illustriert die aus diesem Modell erhaltene relative Diffusivität in Richtung der Orientierung der Mikrorisse für zwei unterschiedliche Rissgeometrien als Funktion der Porosität φ und der Rissdichte φ_c. Es zeigt, dass die Durchlässigkeit bei einer stark anisotropen Rissverteilung (ε=0.00001) im Vergleich zu einer moderaten Anisotropie (ε=0.01) stark ansteigt. Für den Grenzfall einer impermeablen Matrix liefert das Modell korrekterweise ein impermeables Gesamtsystem.

4. Modellierung von Wassertransport im ungeschädigten Beton

In teilgesättigtem Beton erfolgt der Feuchtetransport über unterschiedliche Mechanismen (Wasserdampf- bzw. Oberflächendiffusion, Kapillarleitung [11]). Im Rahmen einer phänomenologischen Modellbildung wird i.a. der Gradient einer als Kapillardruck p_c bezeichneten Größe als treibende Kraft für die Fluidbewegung im Porenraum gemeinsam mit einer Zustandsgleichung, welche einen Zusammenhang zwischen p_c und dem Sättigungsgrad S herstellt, herangezogen. In den Kapillarporen ist p_c die Druckdifferenz zwischen Luft- und Wasserphase. Über den experimentell bestimmten S-p_c-Zusammenhang werden de facto die in den unterschiedlichen Porenräumen unterschiedlichen Transportmechanismen quasi in integraler Form erfasst [12]. Die mathematische Beschreibung in Form der Richards-Gleichung basiert auf der Massenbilanz sowie dem Darcy-Gesetz [13]. Die Luftphase wird hierbei als konstant und gleich dem atmosphärischen Druck angenommen.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{k_s}{\mu} k_r \nabla (p + \rho g z) \right) \tag{3}$$

Dabei ist θ der Wassergehalt, p ist der Porenwasserdruck, φ ist die für Transportvorgänge zugängliche Porosität des Betons, k_s ist die intrinsische und $k_r \in [0,1]$ist die relative, vom Sättigungsgrad abhängige Permeabilität, μ und ρ sind die dynamische Viskosität und die Dichte des Porenwassers, g ist die Gravitationskonstante und z gibt den Abstand von der Aufstandsfläche, an der die Wasseraufnahme von außen erfolgt, an. Die relative Permeabilität $k_r \in [0,1]$ und der Wassersättigungsgrad $S \in [0,1]$ können mit Hilfe des MUALEM - VAN GENUCHTEN-Modells [14] in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad S und dem Kapillardruck p_c angegeben werden:

$$k_r(S) = \sqrt{S} \left(1 - \left(1 - S^{\frac{1}{m}} \right)^m \right)^2 \tag{4}$$

$$S = \frac{\theta}{\varphi} = \left(1 + \left(\frac{\alpha}{\rho g} |p_c| \right)^{\frac{1}{1-m}} \right)^{-m} \tag{5}$$

Dabei sind α und m $(0 < m < 1)$ Modellparameter. Im Falle eines vollgesättigten Zustands sind $S = 1$ und $k_r = 1$. Im ungesättigten Beton ist kapillares Saugen, ausgedrückt durch den Kapillardruck p_c, der ausschlaggebende Mechanismus für den Feuchtetransport. Setzt man den Gasdruck im Porenraum gleich dem atmosphärischen Druck kann man mit guter Näherung $p_c = -p$ setzen.

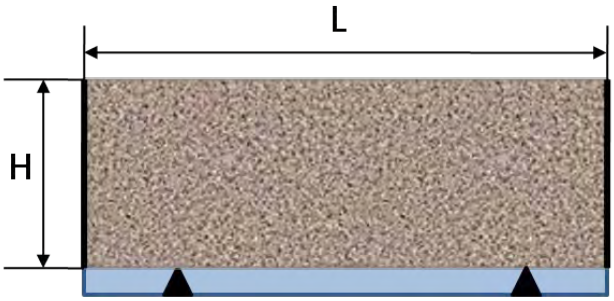


Abb 3: Experiment zur Messung der Wasseraufnahme von ungeschädigtem Beton [15]

Das Feuchtetransportmodell gemäß Glg. 3 wurde auf Basis von Messungen der Wasseraufnahme durch kapillares Saugen mittels Neutronenradiographie [2] validiert. Nach dem Austrocknen wurde die Unterseite eines Versuchsbalkens (siehe Abb 3) kontinuierlich einem Wasserbad ausgesetzt während die beiden Seitenflächen des Balkens isoliert wurden, um annähernd einen eindimensionalen Wassertransport zu ermöglichen. In gewissen Abständen wurde nach dem Beginn der Exposition der Wassergehalt in sehr guter räumlicher Auflösung gemessen. Abb 4 (links) zeigt die Wasseraufnahmeprofile über die Balkenhöhe zu verschiedenen Zeitpunkten. Dabei sind die ausgezogenen Linien die Ergebnisse des numerischen Modells; die Messergebnisse sind als diskrete Punkte dargestellt. Die zugehörigen MUALEM- VAN GENUCHTEN Parameter, die für die raum-zeitlichen Analysen herangezogen wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1 Kalibrierte hydraulische Parameter für das MUALEM-VAN GENUCHTEN Modell

	k_s [m^2]	α [m^{-1}]	m
Wasseraufnahmetest gemäß [2]	3 x 10^{-17}	0,1168	0.51
Wasseraufnahmetest mit und ohne Druckbeaufschlagung	1 x 10^{-17}	0,1349	0,49

5. Wassereindringung infolge eines an der Oberfläche wirkenden Wasserdrucks

Im Rahmen der Forschergruppe (FOR 1498) wurden weitere Experimente [15] zum Wasseraufnahmeverhalten von ungeschädigtem Beton durchgeführt, wobei zwei Fälle untersucht wurden: i) Wasseraufnahme durch kapillares Saugen ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung ähnlich wie zuvor beschrieben, und ii) Wasseraufnahme bei einem an der Unterseite des Probekörpers aufgebrachten Wasserdruck von $p = 5$ bar. Zu gewissen Zeitpunkten (0.5, 1, 2, 4, 8, 24 und 48 Stunden) wurde die Masse des Probekörpers bestimmt und so die Wasseraufnahme quantifiziert.
Diese Versuche wurden ebenfalls mit dem numerischen Feuchtetransportmodell unter Verwendung der in Tabelle 1 enthaltenen Parameter für das MUALEM - VAN GENUCHTEN Modell analysiert. Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in Abb 4 (rechts) den Messergebissen für beide Fälle ($p = 0$ und $p = 5$ bar) gegenübergestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung für den Fall $p = 0$ bar, bei dem die Wasseraufnahme ausschließlich durch kapillares Saugen getrieben wird. Dagegen unterschätzt das Modell die Wasseraufnahme für den Fall $p = 5$ bar in frühem Stadium des Versuchs geringfügig. Dies weist darauf hin, dass die klassische Druck-Sättigungsbeziehung um die Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten erweitert werden muss [16, 17, 18].

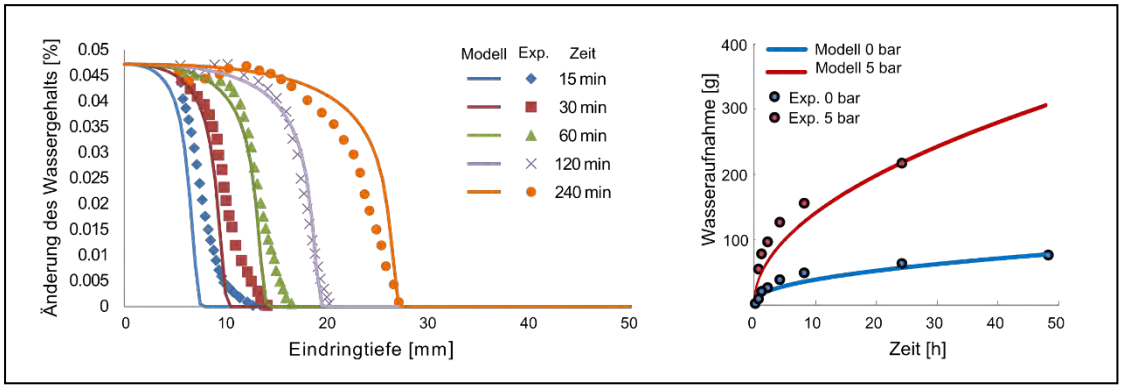


Abb 4: : Links: Wasseraufnahme im intakten Beton durch kapillares Saugen: Vergleich der räumlichen Verteilung des Wassergehalts aus Neutronenradiographie-Messungen [2] und Modellrechnung zu 5 Zeitpunkten. Rechts: Wasseraufnahme im intakten Beton mit und ohne 5 bar Druckbeaufschlagung. Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Wassergehalts [15] mit Ergebnissen des numerischen Modells.

6. Kombinierter Wasser- und Alkalientransport im ungeschädigten und im vorgeschädigten Beton

Das Eindringverhalten von Tausalzlösungen im vorgeschädigten und im ungeschädigten Beton erfordert eine Kombination von Feucte- und Ionentransportmodell. Dabei wurde die Finite Elemente Methode für die räumliche

Diskretisierung herangezogen. Das vollgekoppelte numerische Modell basiert auf den Bilanzgleichungen für den Feuchte- und den Ionenstrom, der Transport-Gleichung für ungesättigte poröse Materialien und dem FICK'schen Gesetz für Ionendiffusion, das durch einen advektiven Term

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla} \cdot (\theta \mathbf{D}_{\mathrm{hom}} \nabla c - c \boldsymbol{j}_{\theta}) \tag{6}$$

in dem die Kopplung des Fluid- und des Ionentransports ("Huckepack-Transport") erfasst wird, ergänzt werden muss. In den Analysen wurde zunächst der ungeschädigte Auflagerbereich quasi als "intaktes" Referenzmaterial herangezogen. Dafür wurde mit dem Kaskadenindex $n = 8$ die Tortuosität $\tau = 62.5$ ermittelt. Mit diesen aus dem CCM erhaltenen Werten wurde gemäß Glg. (2) der Diffusionskoeffizient $\mathbf{D}_{\mathrm{hom}}$ für drei Varianten (intakter Beton, Beton mit Vorschädigung mit einem Mikrorissvolumenanteil $\varphi_c = 0{,}1$ und einer isotropen sowie einer anisotropen Verteilung der Mikrorisse) ermittelt. In den 2D numerischen Analysen wurde die Oberfläche eines Balkens mit einer NaCl Lösung (Konzentration 0,3 mol/L) beaufschlagt und die zeitabhängige Eindringtiefe von Natrium-Ionen numerisch berechnet. Abb 5 (mitte) enthält einen Vergleich der Modellergebnisse nach 16 Stunden für den isotrop und anisotrop vorgeschädigten Beton mit den Ergebnissen für die Na-Profile für den intakten Beton. Es zeigt den großen Einfluss der Vorschädigung auf den Na-Transport in Beton. Man erkennt eine geringfügig größere Eindringtiefe der Natrium-Ionen für den Fall, dass die Mikrorisse orthogonal zur Zugspannungsrichtung orientiert sind.

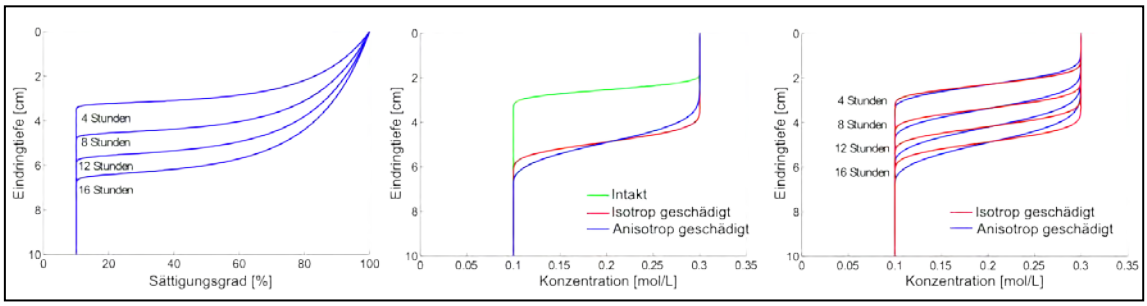


Abb 5: Ergebnisse numerischer Analysen für gekoppelten Wasser- und Alkalientransport im vorgeschädigten Beton: Vergleich einer isotropen und anisotropen Mikrorissverteilung

Das Modell liefert gleichzeitig die zeitliche Entwicklung des Feuchteprofils. Abb 5 (links) zeigt den Verlauf des Sättigungsgrads über die Balkenhöhe für den isotrop geschädigten Beton zu vier Zeitpunkten. Ein Vergleich der Feuchtefront mit der Natrium-Eindringungsfront in Abb 5 (rechts) zeigt, dass die Eindringtiefe der Ionen mit der Feuchtesättigung im Wesentlichen übereinstimmt. Daraus lässt sich ableiten, dass der Huckepacktransport den größten Anteil am Transport von Natrium-Ionen hat.

7. AKR induzierte Schädigung

Sobald die über den Porenraum bzw. über Mikrorisse in das Innere von Betonfahrbahnen eindringenden Alkalien die reaktiven Zuschläge erreichen, reagiert die alkalische Porenflüssigkeit mit der Kieselsäure und generiert ein expansives Alkali-Silica-Gel [19]. Sobald existierende Reservoirs im umgebenden Porenraum gefüllt sind, wird durch die Gelexpansion ein innerer Druck aufgebaut, der schließlich zur Schädigung des Gefüges führen kann.

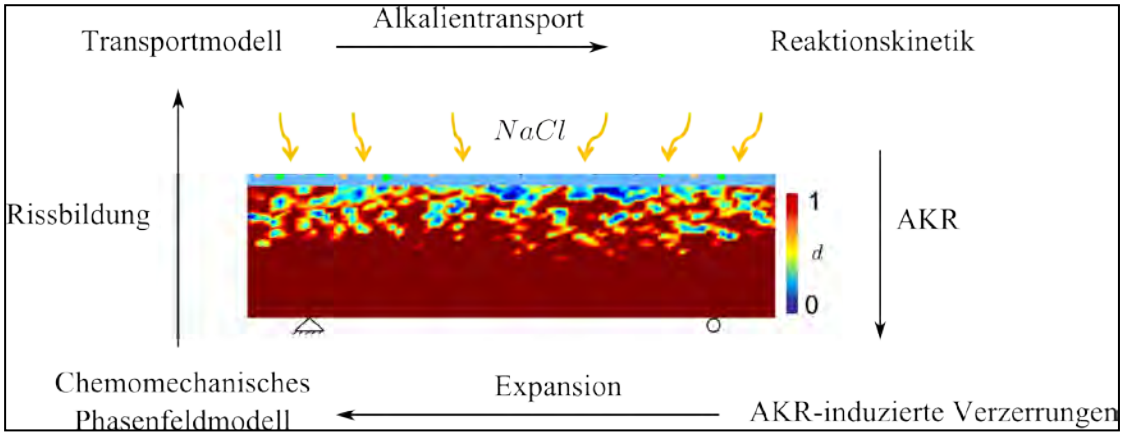


Abb 6: Schema der Kopplung von Transport- und Schädigungsmodell sowie Ergebnis des Phasenfeldmodells für AKR-induzierte Schädigung in einem Betonbalken mit aufstehender Alkalienlösung nach 360 Tagen. Dargestellt ist der Schädigungsgrad d (d=1: ungeschädigt, d=0: vollgeschädigt)

Um die durch AKR hervorgerufene Rissentwicklung zu beschreiben wurde ein reaktionskinetischer Ansatz für die AKR-induzierte Volumenvergrößerung herangezogen und mit dem entwickelten Mehrskalenmodell für Fluid- und Alkalientransport gekoppelt [20]. In diesem Modell wird die durch Gel-Expansion hervorgerufene AKR-Dehnung auf makroskopischer Ebene in Abhängigkeit eines zeitabhängigen Reaktionsgrades angesetzt [21]. Dieser ist wiederum über das Gelvolumen von der Na-Konzentration im Porenwasser abhängig. Für die Modellierung der Schädigung wurde ein Phasenfeldmodell implementiert, bei dem der Rissfortschritt aus der Minimierung der Gesamtenergie ermittelt wird [10].

Im derzeit entwickelten Modell werden makroskopische Risse durch eine über eine charakteristische Schädigungszone l_0 verteilte Schädigungsvariable $d(\boldsymbol{x},t) \in [0,1]$ repräsentiert. Die Griffith-Bruchenergie G_c, welche erforderlich ist, um einen vollständig geöffneten Riss zu erzeugen, wird dabei durch folgende Form approximiert:

$$\int_{\Gamma} G_c \, d\Gamma = \int_{\Omega} G_c \left[\frac{(d-1)^2}{4l_0} + l_0 \nabla \cdot \nabla d \right] d\Omega \tag{7}$$

Die elastische Energiedichte $\psi_e(\boldsymbol{\varepsilon}_e, d)$ berücksichtigt den Verlust an elastischer Steifigkeit über die Abhängigkeit von der Schädigungsvariablen $d(\boldsymbol{x},t)$ [22]. Der elastische Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}_e = \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_{akr}$ hängt von den totalen Verzerrungen $\boldsymbol{\varepsilon}$ und dem AKR-induzierten Verzerrungen $\boldsymbol{\varepsilon}_{akr}$ ab. Dieser Verzerrungsanteil wird über die Kopplung mit dem Transportmodell mithilfe eines phänomenologischen reaktionskinetischen Modells ermittelt (siehe [21] und [23]). Die zeitliche Entwicklung der AKR-Dehnung $\boldsymbol{\varepsilon}_{akr}$ hängt dabei von der asymptotischen Verzerrung β und dem Reaktionsfortschritt ξ ab. Dieser ist eine Funktion der Alkalikonzentration c_{Na}, des Anteils k der Alkalien, die in der Reaktion involviert sind, der maximalen Gelproduktion c_{gel}^{max} und des Reservoirs ξ_0, welches für das entstehende Gel im Porenraum sowie im Bereich der ITZ verfügbar ist. Mit $\bar{\xi} = \xi\left(c_{Na}, c_{gel}^{max}, k\right) - \xi_0$ als dem effektiven Reaktionsfortschritt und $H[\bar{\xi}]$ als der Heaviside-Funktion wird die AKR-induzierte Verzerrung $\boldsymbol{\varepsilon}_{akr}$ wie folgt ermittelt:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{akr} = \beta H[\bar{\xi}] \bar{\xi} \boldsymbol{I} \tag{8}$$

Die Kopplung zwischen dem Transportmodell, dem reaktionskinetischen Modell zur Ermittlung der AKR-induzierten Dehnungen und dem Schädigungsmodell ist in Abb 6 illustriert. Erhöhte Alkalikonzentrationen führen zu AKR-induzierten Dehnungen, welche wiederum über das verwendete energiebasierte Schädigungsmodell die Öffnung und Ausbreitung von Rissen bewirken. Die Präsenz von Rissen bewirkt gemäß Glg. 2 eine Erhöhung der Diffusivität, welche wiederum zu einer Beschleunigung des Transportprozesses führt.

Abb 6 zeigt das Ergebnis einer vollgekoppelten AKR-Transport-Schädigungsanalyse anhand des Rissbilds im Randbereich eines Betonbalkens. Der Balken (200 x 50 cm) mit einer initialen Porosität von $\varphi = 0.2$ wurde hier als vollgesättigt angenommen Die Balkenoberfläche wurde einer NaCl-Konzentration von 500 mol/m^3 ausgesetzt. Um die Homogenität des Problems zu brechen wurde die initiale Materialsteifigkeit mit einer geringfügigen räumlichen Streuung angenommen. Die Abbildung zeigt die Verteilung der Schädigungsvariablen $d(\boldsymbol{x}, t)$ über den Querschnitt des Balkens nach 360 Tagen.

Zusammenfassung

In dem Beitrag wurden numerische und analytische Modelle vorgestellt, die im Rahmen der Forschergruppe FOR 1498 entwickelt wurden, um den Alkalientransport und die AKR-induzierte Schädigung in Fahrbahndecken zu beschreiben. Um die Wirkung der Vorschädigung auf gekoppelte Feuchte- und Ionentransportprozesse vorherzusagen, wurden der Feuchte- und der Alkalientransport sowohl im intakten als auch im vorgeschädigten Beton numerisch simuliert. Der Einfluss von Orientierung und Dichte der Mikrorisse auf die effektive Ionendiffusivität wurde dabei unter Verwendung eines neuen mikromechanischen Mehrskalenmodells berücksichtigt. Wie erwartet, erhöhen die Mikrorisse den Feuchte- und Ionentransport in dem vorgeschädigten Beton beträchtlich. Basierend auf den Ergebnissen der numerischen Simulation bei anisotroper Verteilung der Mikrorisse quer zur Zugbeanspruchung wird eine erhöhte Alkali-Eindringtiefe festgestellt. Die Ergebnisse wurden mit experimentell erhaltenen Ergebnisse aus anderen Teilprojekten validiert. Das Transportmodell wurde mit einem makroskopischen AKR-Schädigungsmodell gekoppelt, um in Abhängigkeit von der Alkalien-konzentration die Schädigungsentwicklung zu prognostizieren. Im Beitrag wurde eine prototypische Analyse eines Betonbalkens gezeigt; eine Validierung dieser Modellkomponente steht noch aus. Zukünftige Forschungen werden insbesondere darauf abzielen, die Gelproduktion im und um das Korn und die daraus resultierende Schädigung auf Basis eines mehrskalig orientierten numerischen Modells abzubilden und dadurch phänomenologische Modellansätze zumindest partiell zu substituieren.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Teilprojekts TP 3 der Forschergruppe 1498 „Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkalizufuhr“.

Literaturverzeichnis

[1] A. Volkwein, Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton, München: TU München, 1991.

[2] P. Zhang, F. H. Wittmann, T.-J. Zhao, E. H. Lehmann und P. Vontobel, „Neutron radiography, a powerful method to determine time-dependent moisture distributions in concrete," *Nuclear Engineering and Design,* Bd. 241, pp. 4758-4766, 2011.

[3] W. Ehlers und J. Bluhm, Porous Media: Theory, Experiments and Numerical Applications, Berlin Heidelberg, Germany: Springer, 2002.

[4] L. Dormieux, D. Kondo and F. Ulm, Microporomechanics, Wiley, 2006.

[5] E. Samson, J. Marchand, J.-L. Robert und J.-P. Bournazel, „Modelling ion diffusion mechanism in porous media," *International Journal for Numerical Methods in Engineering,* Bd. 46, pp. 2043-2060, 1999.

[6] K. Krabbenhoft und J. Krabbenhoft, „Application of the Poisson-Nernst-Planck equations to the migration test," *Cement and Concrete Research,* Bd. 38, pp. 77-88, 2008.

[7] J. H. Masliyah und S. Bhattarcharjee, Electrokinetic and colloid transport phenomena, Wiley, 2006.

[8] L. Shen und Z. Chen, „Critical review of the impact of tortuosity on diffusion," *Chemical Engineering Science,* pp. 3748-3755, 2007.

[9] J. J. Timothy und G. Meschke, „A Micromechanics Model for the Effective Diffusivity in Porous Materials with a Percolation Threshold," *Internation Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics,* p. Submitted, 2014.

[10] J. J. Timothy und G. Meschke, „Diffusion in fracturing porous materials: Characterizing topological effects using cascade micromechanics and phase-field models," in *Poromechanics V*, Vienna, Austria, 2013.

[11] K. Gertis, "Hygrische Transportphänomene in Baustoffen," *Schriftenreihe des Deutschen Ausschuß für Stahlbeton,* vol. 258, 1976.

[12] T. H. Nguyen, F. Melanso und S. Jacobsen, „Capillary suction in concrete with analytical pipe model - part 1: numerical study of flow conditions," *Nordic Concrete Research,* Bd. 42, pp. 71-87, 2010.

[13] L. A. Richards, „Capillary conduction of liquids through porous medium," *Journal of Applied Physics,* Bd. 1, pp. 318-333, 1931.

[14] M. T. Van Genuchten, „A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils.," *Soil Science Society of America Journal,* Bd. 44, pp. 892-898, 1980.

[15] R. Przondziono, J. J. Timothy, N. M. Nguyen, F. Weise, R. Breitenbücher, G. Meschke und B. Meng, „Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR," *Beton- und Stahlbetonbau,* Bd. 110, pp. 3-12, 2015.

[16] S. M. Hassanizadeh und W. G. Gray, „Thermodynamic basis of capillary

pressure in porous media," *Water Resources Researc,* Bd. 29, Nr. 10, pp. 3389-3405, 1993.

[17] J. Niessner und S. M. Hassanizadeh, „A model for two phase flow in porous media including fluid-fluid interfacial area," *Water Resources Research,* Bd. 44, Nr. 8, 2008.

[18] V. Joekar-Niassar und S. M. Hassanizadeh, „Specific interfacial area: the missing state variables in two-phase flow equation?," *Water Resources Research,* Bd. 47, Nr. 5, 2011.

[19] L. S. Dent Glasser, „Osmotic pressure and swelling of gels," *Cement and Concrete Research,* pp. 515-517, 1979.

[20] N.-M. Nguyen, J. J. Timothy and G. Meschke, "Numerical analysis of multiple ion species diffusion and alkali-silica reaction," in *Computational Modelling of Concrete Structures*, N. Bicanic, H. Mang, G. Meschke and R. de Borst, Eds., St Anton am Alberg, Austria, Balkema, 2014, pp. 789-796.

[21] S. Poyet, A. Sellier, B. Capra, G. Foray, J. Torrenti, H. Cognon and E. Bourdarot, "Chemical modeling of Alkali Silica reaction: Influence of the reactive aggregate size distribution," *Materials and Structures,* vol. 4, pp. 229-339, 2007.

[22] C. Miehe, F. Welschinger und M. Hofacker, „Thermodynamically consistent phase-field models of fracture: Variational principles and multi-field fe implementations," *International Journal for Numerical Methods in Engineering,* pp. 1273-1311, 2010.

[23] F. Bangert, D. Kuhl und G. Meschke, „Chemo-hygro-mechanical modeling and numerical simulation of concrete deterioration caused by alkali-silica reaction," *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics,* Bd. 28, pp. 689-714, 2004.

[24] F. Kuhl, F. Bangert und G. Meschke, „Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials. Part 2: Numerical methods and simulations," pp. 41-67, 2004.

[25] D. Kuhl und G. Meschke, „Computational modeling of transport mechanisms in reactive porous media - application to calcium leaching of concrete," in *Computational modeling of Concrete Structures*, 2003.

Ansprechpartner / Autoren:

Prof. Dr. Günther Meschke guenther.meschke@rub.de
Ruhr Universität Bochum
Universitätsstrasse 150
Bochum 44801

M.Sc. Jithender J. Timothy timothy.jithenderjaswant@rub.de
Ruhr Universität Bochum
Universitätsstrasse 150
Bochum 44801

M.Sc. Minh N. Nguyen nguyenmy@rub.de
Ruhr Universität Bochum
Universitätsstrasse 150
Bochum 44801

Dr. Michael Hofmann michael.hofmann@rub.de
Ruhr Universität Bochum
Universitätsstrasse 150
Bochum 44801

Wiedmann, A., Kotan, E., Müller, H. S.

AKR unter kombinierten Einwirkungen – Schadensentwicklung in Betonfahrbahnen

1. Einleitung

Betonfahrbahnen unterliegen neben klimatisch bedingten und überlagerten mechanischen Einwirkungen auch zusätzlichen Beanspruchungen, die sich aus konstruktiven Gegebenheiten bzw. aus der Bauweise ergeben. Treffen auf den gegebenen Ausgangsbeanspruchungszustand nun die Auswirkungen einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Form von eingeprägten Dehnungen als Folge der einhergehenden Treiberscheinungen, besteht die Gefahr der Rissbildung. In den vergangenen Jahren sind im deutschen Autobahnnetz vermehrt Schäden an Fahrbahnen aus Beton aufgetreten, welche in Verbindung mit einer AKR gebracht werden. Die aus den Schäden resultierende Herabsetzung der Dauerhaftigkeit bzw. Nutzungsdauer führte zu einer Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiet. Eine schädigende AKR verursacht alleine in Deutschland jährliche Reparaturkosten im Millionenbereich [1].

Bei einer AKR reagieren Bestandteile der Gesteinskörnung mit den Alkalien der Porenlösung im Beton. Als Reaktionsprodukt bildet sich quellfähiges Alkali-Kieselgel, welches bestrebt ist Wasser aufzunehmen. Die daraus resultierende Volumenvergrößerung kann beim Erreichen der Zugfestigkeit zu einer Betonschädigung in Form von Rissen führen [2]. Während hinsichtlich der zugrunde liegenden chemisch-mineralogischen Prozesse heute ein sehr umfangreiches Schrifttum verfügbar ist, sind Forschungsarbeiten in Bezug auf die Änderung der Betoneigenschaften im Zuge einer AKR und zu den Mechanismen der Rissbildung in Bauteilen relativ selten bw. lückenhaft.

Ziel der in diesem Artikel behandelten Untersuchungen, die im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Forschungsvorhabens [3] durchgeführt werden, ist daher die wirklichkeitsnahe Beschreibung bzw. Modellierung des makroskopischen Bauteilverhaltens des Verbundsystems Betonstraße unter den in der Praxis gegebenen komplexen Einwirkungen und Widerständen, um geeignete Maßnahmen zur Schadensreduktion und -vermeidung ergreifen zu können. Hierzu werden im Folgenden zunächst experimentelle Untersuchungen dargestellt und erste Ergebnisse präsentiert. Diese dienen vornehmlich zur Charakterisierung des Straßenbetons bzw. zur Herleitung von Materialgesetzen AKR-geschädigten Betons (Widerstandseite). Im Anschluss daran wird das numerische Modell zur Ermittlung des Verformungsverhaltens und der Rissbildung in der Betonfahrbahndecke und die hierfür notwendigen theoretisch-analytischen Untersuchungen vorgestellt.

2. Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen dienen zur wirklichkeitsnahen Beschreibung des Widerstandes von Beton gegenüber einer Rissbildung bzw. -ausbildung. Hierfür sind die zeitlichen Veränderungen der Festigkeits- und Verformungseigenschaften des zu betrachtenden Straßenbetons zu bestimmen.

2.1. Betonzusammensetzung

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen des Teilprojekts liegt der Schwerpunkt auf der Erfassung bruchmechanischer Materialkennwerte von Straßenbetonen, die eine zunehmende Schädigung infolge AKR erfahren haben. Hierzu werden innerhalb der Forschergruppe, im jeweiligen Teilprojekt, Referenzprobekörper aus zentral besorgten Betonausgangsstoffen eines typischen Straßenbetons (siehe Tab. 1) unter gleichen Bedingungen hergestellt und anschließend bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (Referenzlagerung) zur Sicherstellung möglichst identischer Hydratationsbedingungen gelagert.

Tab.1: Zusammensetzung des Straßenbetons

Parameter	Bezeichnung/Wert
Zement	CEM I 42,5 N
Zementgehalt [kg/m^3]	360
w/z-Wert [-]	0,42
Gesteinskörnung	Granodiorit-/Oberrhein-Splitt
Sieblinienbereich	A/B 22
Luftporengehalt [Vol.-%]	4,0 – 4,5

An diesen Referenzprobekörpern werden zunächst die zeitlichen Entwicklungen der Festigkeits- und Verformungseigenschaften im Rahmen umfangreicher experimenteller Untersuchungen bestimmt [4]. Diese Eigenschaften dienen später zur möglichst genauen Erfassung des durch eine AKR in seiner Struktur geschädigten Betons an Vergleichsprobekörpern.

2.2. Vorschädigung und AKR provozierende Lagerung

Die Vorschädigung der Probekörper zur Bestimmung (bruch-)mechanischer Materialkennwerte findet in unterschiedlichen Teilprojekten statt. So werden beispielsweise großformatige Balken nach ihrer Herstellung und entsprechender Lagerung durch eine zyklische Belastung mechanisch vorgeschädigt und im Anschluss durch Einwalken einer Taumittellösung extern mit Alkalien beaufschlagt [5]. Aus diesen großformatigen Balken werden balkenförmige oder zylindrische Probekörper gewonnen und unterschiedlichen AKR-provozierenden Lagerungen ausgesetzt. Die Abmessungen der gewonnenen Probekörper orientieren sich hierbei an den Vorgaben der gewählten Lagerungsbedingungen. Ein mögliches Szenario stellt hierbei die Lagerung bei 60 °C über Wasser in Anlehnung an [6] dar.

Eine weitere AKR-provozierende Lagerung bietet sich durch die Anwendung der Performance-Prüfung (FIB-Klimawechsellagerung (FIB-KWL)) an. Die Probekörper durchlaufen hierbei während ihrer Lagerung verschiedene klimatische Beanspruchungszyklen, die neben einer Trocknungsphase auch eine Befeuchtungsphase mit Nebel und eine Frost-Tau-Wechselphase beinhalten. Dabei befindet sich auf der Oberseite der balkenförmigen Prismen eine aufstehende Taumittellösung, welche das Eindringen von Alkalien ermöglicht [2].

Ziel der Untersuchungen ist es die Auswirkungen einzelner Beanspruchungsarten und deren Kombination auf die bruchmechanischen Betoneigenschaften zu erfassen. Dies

wird erzielt indem sukzessive nach jeder Beanspruchungsebene bzw. Vorschädigungsstufe und schließlich für deren Kombination die Kennwertermittlung (gekennzeichnet durch Kreise in Abb. 1) durchgeführt wird. Hierbei erfolgt stets der Vergleich zu den an Referenzprobekörpern gewonnenen Kennwerten (siehe Abb. 1, oberer Ast, Serie 1). Durch diese Vorgehensweise sollen die in der Praxis auftretenden komplexen Beanspruchungen möglichst realitätsnah abgebildet und analysiert werden.

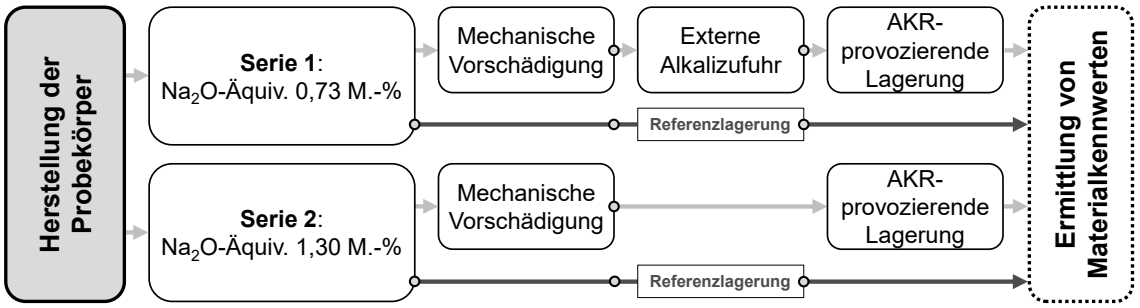


Abb.1: Ablauf der experimentellen Untersuchungen zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte in Abhängigkeit der Vorschädigungsart, Serie 1 und Serie 2

Die bisher beschriebenen Verfahren zur Vorschädigung und AKR-provozierenden Lagerung (Serie 1) ermöglichen zwar das Eindringen externer Alkalien, rufen jedoch keine homogene, über den Probekörperquerschnitt verteilte Schädigung hervor. Aus diesem Grund werden parallel zur einseitigen Beaufschlagung Probekörper des Straßenbetons mit aufdotiertem Zement (siehe Abb. 1, unterer Ast, Serie 2) hergestellt, ggf. mechanisch vorgeschädigt, ebenfalls einer AKR-provozierenden Lagerung ausgesetzt und nach unterschiedlicher Lagerungszeit geprüft. Dadurch soll über den Querschnitt eine möglichst gleichförmige AKR vorliegen und wiederum der Einfluss des Schädigungsgrades unter AKR-provozierenden Bedingungen auf die mechanischen Kennwerte untersucht werden.

Zur Charakterisierung des Schadensausmaßes beider Serien werden innerhalb der Forschergruppe vergleichende Prüfungen unter Zuhilfenahme optischer und physikalischer Prüfmethoden, wie z. B. der Computertomographie (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)) durchgeführt [7]. Diese Schadenscharakterisierung ist außerdem notwendig, um eine Übertragung der Entwicklung des Schädigungsgrades auf die zeitliche Entwicklung der AKR-Schädigung unter baupraktischen Bedingungen zu ermöglichen.

2.3. Ermittlung von Materialkennwerten nach verschiedenen Beanspruchungsszenarien

Im Rahmen des vorliegenden Beitrags soll die Ermittlung (bruch-)mechanischer Materialkennwerte am Beispiel des zentrischen Zugversuchs nach zwei verschiedenen Arten von Beanspruchungen (Kombinationen von Beanspruchungen) beschrieben werden. Die entsprechenden Kenngrößen (Nettozugfestigkeit $f_{ct,n}$ und Bruchenergie G_F) können aus der experimentell bestimmten Spannungs-Verformungsbeziehung, welche zugleich das Entfestigungsverhalten des Materials beschreibt, abgeleitet werden.

Im Alter von 56 Tagen wurden Großbalken (27 x 50 x 200 cm^3) im Rahmen eines zyklischen 4-Punkt-Biegeversuchs bei der BAM mechanisch vorgeschädigt. Die hierbei aufgebrachten Beanspruchungen entsprechen den aus realitätsnahen Lastfällen resul-

tierenden Beanspruchungen in einer Betonfahrbahndecke [8]. Unmittelbar nach Abschluss des zyklischen 4-Punkt-Biegeversuchs wurden durch Sägen kleinformatige Probekörper (7,5 x 7,5 x 13,0 cm^3) aus den Großbalken gewonnen und nach Karlsruhe zur Ermittlung von Materialkennwerten versendet. Abbildung 2 (links) zeigt den schematischen Versuchsaufbau des zentrischen Zugversuchs für Probekörper der Serie 2.

Aufbauend auf den am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie gewonnenen Erkenntnissen [9, 10] erfolgte die Lasteinleitung über steife, verdrehungsbehinderte Stahlplatten, zwischen denen die gekerbten Probekörper mittels eines schnell erhärtenden Zweikomponentenklebers angeklebt wurden. Durch die dadurch realisierte Behinderung der Probenverdrehung konnte eine stabile und über den Querschnitt gleichmäßige Rissentwicklung erzielt werden.

Abbildung 2 (rechts) zeigt den Einfluss der mechanisch induzierten Vorschädigung auf die Spannungs-Verformungsbeziehung des ausgewählten Straßenbetons. Hierbei zeigt sich eine Abnahme der Nettozugfestigkeit $f_{ct,n}$ um etwa 30 % infolge mechanisch induzierter Vorschädigung. Die zugehörige Bruchenergie G_F reduziert sich lediglich um 10 %. Grundlage der beiden dargestellten mittleren Spannungs-Verformungsbeziehungen waren mindestens vier erfolgreich durchgeführte Versuche. Die Auswirkungen der mechanisch induzierten Vorschädigung auf weitere bruchmechanische Kennwerte sowie auf das Betongefüge an sich sind in [7] dargestellt. Zur Ermittlung des Einflusses einer schädigenden AKR auf die Spannungs-Verformungsbeziehung und den damit verbundenen Veränderungen wurden zusätzliche Probekörper der Serie 2 im Rahmen des 60 °C-Betonversuchs sowohl mit als auch ohne mechanisch induzierter Vorschädigung AKR-provozierend gelagert. Nach Abschluss dieser Lagerung werden analoge Untersuchungen durchgeführt.

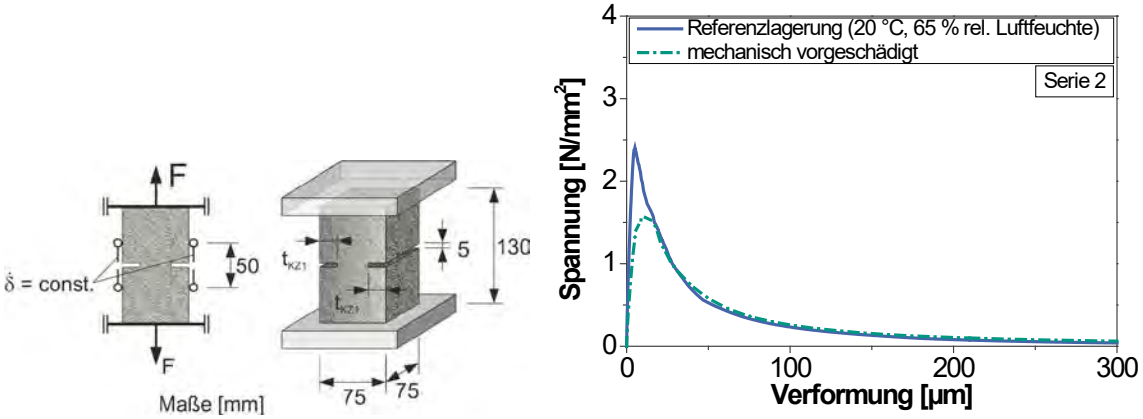


Abb.2: Schematischer Versuchsaufbau des zentrischen Zugversuchs (links) und Einfluss der mechanisch induzierten Vorschädigung auf den an beidseitig gekerbten prismatischen Probekörpern (7,5 x 7,5 x 13 cm^3, Kerbtiefe t_{KZ1} = 5,0 mm) im zentrischen Zugversuch ermittelten Verlauf der Spannungs-Verformungsbeziehung (rechts).

Die bisher beschriebene Vorschädigung an Probekörpern aus Straßenbeton resultierte lediglich aus einer mechanischen Beanspruchung. Um nun den Einfluss einer schädigenden AKR auf die bruchmechanischen Materialkennwerte zu erfassen, wurde beim Teilprojektpartner in Bochum (Lehrstuhl für Baustofftechnik) ein weiterer Großbalken hergestellt, in Berlin (BAM) im Rahmen des zyklischen 4-Punkt-Biegeversuchs mechanisch vorgeschädigt und schließlich nach Gewinnung kleinformatiger Prismen, in Weimar (F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde) in der FIB-KWL gelagert.

Für diese Performance-Prüfung wurde neben Wasser auch eine NaCl-Lösung als aufstehendes Prüfmittel verwendet. Die Probekörperabmessungen entsprechen hierbei den Vorgaben nach [6]. Abbildung 3 zeigt den Versuchsaufbau mit sechs induktiven Wegaufnehmern (links) sowie den Einfluss der mechanisch induzierten Vorschädigung und einer schädigenden AKR auf die Spannungs-Verformungsbeziehung im zentrischen Zugversuch (rechts).

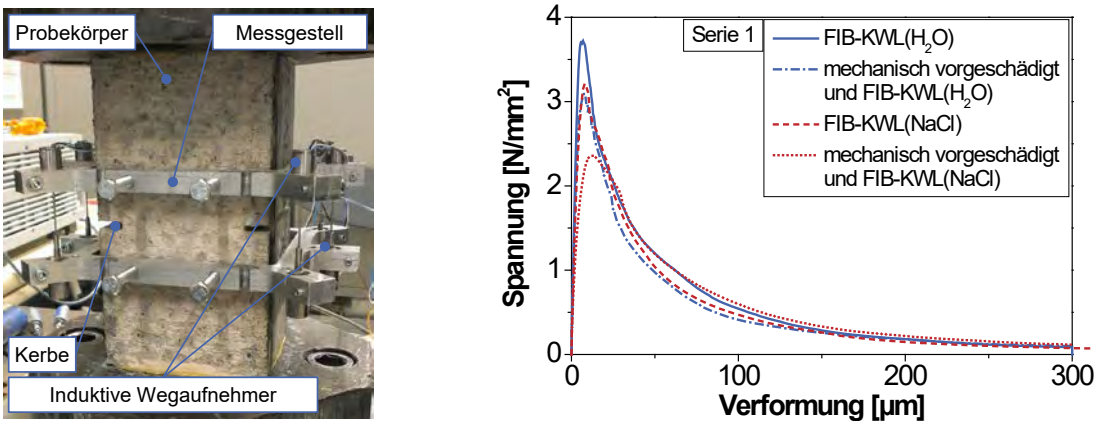


Abb.3: Versuchsaufbau des zentrischen Zugversuchs nach FIB-KWL (links) und Einfluss der mechanisch induzierten Vorschädigung und aufstehender Prüflösung in der FIB-KWL auf den an beidseitig gekerbten prismatischen Probekörpern (10 x 10 x 19 cm^3, Kerbtiefe t_{KZ2} = 15 mm) im zentrischen Zugversuch ermittelten Verlauf der Spannungs-Verformungsbeziehung (rechts).

Betrachtet man zunächst die Auswirkungen der mechanischen Vorschädigung nach Abschluss der FIB-KWL, so ist Folgendes zu beobachten: wird Wasser als aufstehende Prüflösung verwendet, so führt die mechanisch induzierte Vorschädigung zu einer Verringerung der Nettozugfestigkeit um 20 %. Befindet sich hingegen eine NaCl-Lösung auf der Probekörperoberseite, so reduziert sich die Zugfestigkeit, infolge der mechanischen Vorschädigung, um 30 %. Vergleicht man lediglich die Auswirkungen der unterschiedlichen Prüflösungen (Wasser oder NaCl-Lösung) auf der Balkenoberseite nach der FIB-KWL, so reduziert sich die Nettozugfestigkeit um 15 %. Wird nun die mechanisch induzierte Vorschädigung in Kombination mit der anschließenden AKR-provozierenden Lagerung (FIB-KWL, NaCl-Lösung auf der Balkenoberseite) betrachtet, so erfolgt eine Reduzierung der Nettozugfestigkeit um bis zu 40 % im Vergleich zur Lagerung mit Wasser ohne mechanische Vorschädigung.

Die Versuchsergebnisse hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der Dehnungen während der FIB-KWL für vor- und nicht vorgeschädigte Probekörper mit Wasser oder NaCl-Lösung als aufstehende Prüflösung sind in [5] dargestellt.

3. Theoretisch-analytische Untersuchungen

3.1. Formulierung von Materialgesetzen zur Beschreibung der Widerstandsseite

Im Rahmen theoretisch-analytischer Untersuchungen werden zunächst auf Grundlage der experimentell gewonnenen Erkenntnisse Materialgesetze formuliert. Diese sind erforderlich, um die zeit- und belastungsabhängige Beanspruchbarkeit des Betons im Hinblick auf die numerischen Berechnungen an einer Betonfahrbahn realistisch implementieren zu können. Hierbei stehen der Einfluss der inneren Schädigung infolge der AKR und die damit verbundenen Auswirkungen auf sämtliche mechanische Materialeigenschaften im Fokus. Zur Herleitung dieser Stoffgesetzformulierung muss eine hinrei-

chend breite Basis von Ergebnisdaten aus den experimentellen Untersuchungen vorhanden sein, um abgesicherte Aussagen über den Einfluss einer AKR auf die Veränderungen der Festigkeits- und Verformungseigenschaften des ausgewählten Straßenbetons treffen zu können.

3.2. Beschreibung der Einwirkungen

In einem weiteren Schritt der theoretisch-analytischen Untersuchungen erfolgt die quantitative Beschreibung der komplexen Beanspruchungen einer Betonfahrbahn für die numerische Analyse. Hierbei beeinflusst die Güte der gewählten Beanspruchungsszenarien die Genauigkeit der erzielten numerischen Ergebnisse. Zur Beschreibung der klimatischen Randbedingungen, wie z. B. Lufttemperatur und relativer Luftfeuchte, kann auf am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie bereits vorhandene Datensätze zurückgegriffen werden. Hierbei stehen die Ermittlung des Verlaufs der Nullspannungstemperatur unter zusätzlicher Berücksichtigung des Herstellungszeitraums und die Bauweise im Fokus. Die Abschätzung der Verkehrslast wird nach derzeitigem Stand als quasi-dynamische Last auf der Basis von z. B. DIN-Fachbericht 101 [11] erfolgen.

4. Numerische Untersuchungen

Mit Hilfe der numerischen Untersuchungen sollen sowohl die zeitabhängigen Materialeigenschaften in Verbindung mit der realistischen Abbildung des durch die AKR beeinflussten bruchmechanischen Betonverhaltens (Widerstand), als auch die Implementierung der in der Praxis vorkommenden komplexen Beanspruchungsszenarien (Einwirkungen) umgesetzt werden. Abbildung 4 zeigt den Ausschnitt des zu untersuchenden Fahrbahnquerschnitts.

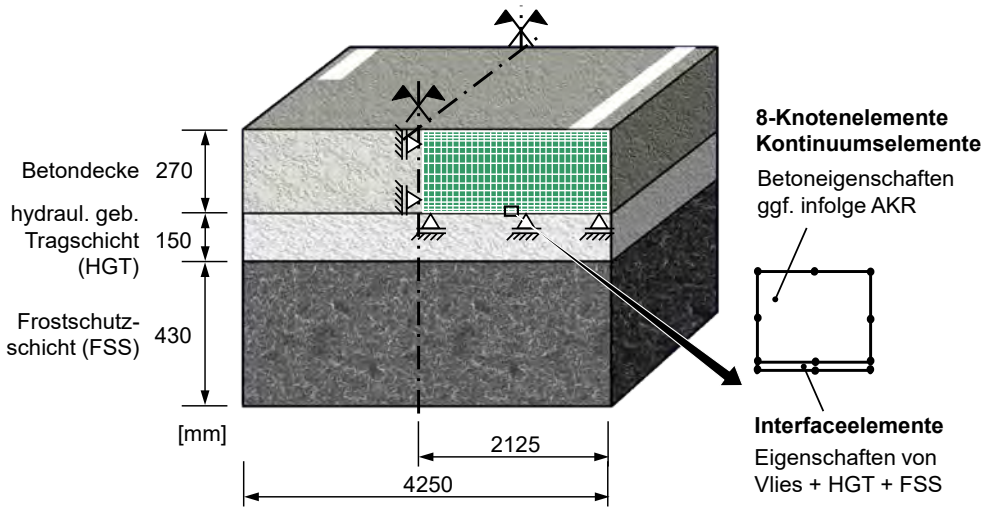


Abb.4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines zu untersuchenden Fahrbahnquerschnitts und Finite-Elemente-Netz zur Nachbildung der betrachteten Fahrbahnplatte (Hauptfahrstreifen)

Die numerische Simulation erfolgt mit dem Finite-Elemente-Programm DIANA auf Grundlage des am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie entwickelten numerischen Berechnungsmodells [12]. Das im Modell abgebildete Verbund- bzw. Schichtsystem Betonfahrbahn besteht aus Betonplatte, hydraulisch gebundener Tragschicht (HGT), Frostschutzschicht (FSS) und entspricht dem Standardaufbau für Fahrbahnen

mit Betondecke nach RStO12 [13]. Im Rahmen der Untersuchungen wird vorwiegend der obere Querschnittsbereich der Betonfahrbahn, die Betondecke, untersucht.

Zur Nachbildung bzw. Simulation der Rissbildung und -ausbreitung im Beton wird die nichtlinear-elastische Bruchmechanik verwendet. Hierbei wird das bruchmechanische Verhalten des Betons in Anlehnung an das Kohäsionsrissmodell nach Bažant und Oh [14] beschrieben. An dieser Stelle werden die im Rahmen der umfangreichen experimentellen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Veränderung der Betoneigenschaften infolge einer AKR implementiert. Parallel dazu ist es notwendig im Rahmen der numerischen Untersuchungen aufgrund der über einen längeren Zeitraum einwirkenden Beanspruchungen das Schwind- und Kriechverhalten zu berücksichtigen. Dies erfolgt zunächst auf der Grundlage der Modelle im fib Model Code 2010 [15], welche im Anschluss mit Hilfe eigener durchgeführter Begleitversuche angepasst werden.

Die Prognose des zeitlichen Verlaufs der AKR-Schädigung einer Betonfahrbahn soll zunächst auf Grundlage der bei veränderlichen Temperatur- und Feuchtebedingungen wirksamen AKR-Dehnungen erfolgen. So kann z. B. anhand der auf Klimadaten basierenden thermisch-hygrischen Verhältnisse in der Fahrbahnplatte abgeschätzt werden, ob überhaupt, in welchem Umfang und zu welchen Zeiten die Voraussetzungen für eine AKR gegeben sind. Im Anschluss daran werden in der Simulation Dehnungen infolge einer AKR berücksichtigt, welche im Rahmen der experimentellen Untersuchungen ermittelt wurden.

5. Zusammenfassung

Durch die beschriebene Vorgehensweise, basierend auf experimentellen Untersuchungen an speziell innerhalb der Forschergruppe hergestellten und vorgeschädigten Betonprobekörpern, kann die zeitliche Veränderung der Festigkeits- und Verformungseigenschaften infolge AKR eines ausgewählten Straßenbetons wirklichkeitsnah ermittelt werden. Darauf aufbauend können nun Materialgesetze für AKR-geschädigte Betone abgeleitet und formuliert werden.

Unter Einbeziehung der komplexen Beanspruchungen sind dadurch die Voraussetzungen für eine realitätsnahe Simulation des zeitlichen Verformungsverhaltens und der Rissbildung einer Fahrbahnplatte aus Beton geschaffen. Diese bildet die Grundlage zur Analyse und Prognose der Bildung makroskopischer Risse in Betonfahrbahndecken und zur Herleitung von Maßnahmen zur Schadensreduktion und -vermeidung.

Literatur

[1] Deutscher Bundestag – Antwort der Bundesregierung: *Ausmaß der Schäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion an Betonfahrbahndecken und Ingenieurbauwerken im Bundesfernstraßennetz.* Drucksache 18/2688, 2014

[2] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton.* 2. Auflage, Springer Vieweg, 2013

[3] DFG-Forschergruppe 1498: *„Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonbauteilen bei gleichzeitiger zyklischer Beanspruchung und externer Alkalizufuhr“*, Teilprojekt 6: „*Schadensrisiko und Schadensentwicklung in Betonfahrbahndecken als Folge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion“*

[4] Wiedmann, A.: *Schadensrisiko- und Schadensentwicklung in Betonfahrbahndecken als Folge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion.* 1. DAfStb-Jahrestagung mit 54. Forschungskolloquium, Ruhr-Universität, Bochum, 2013, S. 165-170

[5] Giebson, C.; Voland, K.; Ludwig H.-M.; Meng, B.: *Untersuchungen zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion in vorgeschädigten Fahrbahndeckenbetonen.* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 13-21

[6] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.): *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktionen im Beton (Alkali-Richtlinie).* Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth Verlag, Berlin, 2001

[7] Weise, F.; Wiedmann, A.; Voland, K.; Kotan, E.; Ehrig, K.; Müller, H. S.: *Auswirkungen von Ermüdungsbeanspruchungen auf Struktur und Eigenschaften von Fahrbahndeckenbeton.* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 22-33

[8] Przondziono, R.; Timothy, J.; Nguyen, M.; Weise, F.; Breitenbücher, R.; Meschke, G.; Meng, B.: *Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR.* Beton- und Stahlbetonbau 110 (2015), Heft 1, S. 3-12

[9] Mechtcherine, V.: *Bruchmechanische und fraktologische Untersuchungen zur Rissausbreitung in Beton.* Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Dissertation, 2000

[10] Kotan, E.: *Ein Prognosemodell für die Verwitterung von Sandstein.* Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Dissertation, 2011

[11] DIN-Fachbericht 101: *Einwirkungen auf Brücken.* Beuth Verlag, 2009

[12] Müller, H. S.; Malárics, V.; Soddemann, N.; Guse, U.: *Rechnerische Untersuchung zur Entstehung breiter Risse in Fahrbahndecken aus Beton unter Mitwirkung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion.* Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 08.0189/2006/LRB im Auftrag des BMVBS/BASt, 2010

[13] *Richtlinien für die Standardisierung des Oberbaus von Verkehrsflächen RStO 12*: Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, 2012

[14] Bažant, Z. P.; Oh, B. H.: *Crack band theory for fracture of concrete,* Materials and Structures, Vol. 16, 1983

[15] fib - International Federation for Structural Concrete (Hrsg.): *fib Model Code for Structures 2010*. International Federation for Structural Concrete, Lausanne, Schweiz, 2013

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Andreas Wiedmann andreas.wiedmann@kit.edu
Dr.-Ing. Engin Kotan
Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Abteilung Baustoffe und Betonbau
Gotthard-Franz-Straße 3, Geb. 50.31

76131 Karlsruhe

H. Y. Ghorab, M. Rizk, D. Herfort, Y. A. Osman

On the chemistry of thaumasite formation

Introduction

The production of Portland limestone cements is of technical and economical advantages. The European standards EN 197-1 and the Egyptian specifications ESS 4756-1 allow up to 35% limestone (by mass) in CEM II/A and CEM II/B. However, the Egyptian Concrete Code of Practice [1] approved first in 2014 the use of a maximum of 10% limestone in cement for structural concrete. Higher limestone content was limited to avoid failure due to uncontrolled construction procedures in small projects which may threaten the service life of concrete. Saint Catherine in Sinai is frequently exposed to freezing in winter and might emphasize the thaumasite form of sulfate attack. A series of investigation was therefore carried out to gain experience on the use of Portland limestone cement. Academic studies on pure systems and mortars were conducted to understand the chemistry of thaumasite [2-5].

Experimental

CEM I 32.5 R was supplied from National Cement Company in Cairo and limestone was provided from the Egyptian Company for Carbonate [2]. The oxide composition of both materials was determined by X-ray fluorescence. The respective phase composition calculated by Bogue method [6] was 56.49, 16.48, 7.52, 11.26 % for C_3S, C_2S, C_3A and C_4AF.

Limestone cements were prepared by mixing CEM I 32.5 R with 5, 10, 15 and 25% limestone in a porcelain ball mill 30 minutes long. The Blaine surface areas of the resulting cements were 3286, 3342, 3474, 3595 and 3617 cm^2/g respectively.

Mortar samples were prepared from the respective cements using cement to sand ratio of 1:2. The durability of the mortars was investigated on prismatic samples 25×25×285 mm. The cast specimens were covered with plastic sheets 24 hours then parallel sets were immersed in water and 5% magnesium sulfate solution at room temperature (RT) and 7°C for 2.5 years. The length change was measured at different time intervals and the curing media were replaced every 3 months.

Only the mortar with 25% limestone cured 6 months in sulfate solution at 7°C deteriorated and a white salt separated, the other mortars expanded. Samples were taken from the white salt, from the surface of the deteriorated mortar and from the surface of the same mortar cured at RT for analysis. Analysis was performed as well on samples taken from the surface of the reference mortars cured 6 months in magnesium sulfate solution at RT and 7°C. All specimens were washed with isopropyl alcohol, dried 24 hours at 50ºC then analyzed by means of X-ray diffraction (XRD), using X'PERT MPD Philips, Their infrared spectrograms were recorded with the help of FTIR 6300 Type A within a wave number range of 400 to 4000 cm^{-1}. Their morphology was examined on a scanning electron microscope (SEM) model Quanta 250 FEG.

The reactions related to the thaumasite formation were investigated in pure systems. Silica gel, chemically pure calcite and synthesized ettringite were mixed with a mole ratio of 1:1:0.3. The same components were mixed further with reagent grade calcium hydroxide using a mole ratio of 1:1:0.3:1. The silica gel was that commercially available as desiccant (E-Merch, Germany); it was finely ground in a ball mill before mixing with the other components.. The ettringite was prepared through the reaction of calcium hydroxide with chemically pure hydrated aluminum sulfate in aqueous solutions at room temperature [7]. 0.5 g of the ettringite was weighed and the respective weights of

the other reactants were calculated according to the molar ratios cited. The solid reactants were homogenized, mixed with 50 ml water in well stoppered plastic bottles and stored at room temperature as well as in the refrigerator at 7°C for 28 days and 3 months. At the prescribed time, the solids were filtered off, washed with isopropyl alcohol to stop the hydration, dried at 50°C for 24 hours then investigated by FTIR.
The thaumasite salt was prepared at room temperature (RT) and 7°C using the method of Struble [8] as follows: A cold sugary solutions of lime was mixed with a solution containing $Na_2SiO_3.5H_2O$, Na_2SO_4 and Na_2CO_3, in stoichiometric proportions. The mix was stored at both temperatures for 10 months and was agitated at several intervals. At the end of the storage time the solids were filtered off, washed with distilled water and isopropyl alcohol and dried at 50°C for 24 hours. They were identified by means of XRD, FTIR and SEM.

Results

Expansion behavior

The expansion values of the mortars with 0- 25% limestone immersed in water at RT and 7°C was $\leq$ 0.1%. In magnesium sulfate solution, the samples cured at RT showed increasing expansion with values up to 0.7%; the maximum values monitored in the samples cured at 7°C for 2.5 years were 0.4%. The expansion curves were higher with increasing limestone content. The mortar with 25% limestone was the only sample which deteriorated after 6 months immersion at 7°C with the formation of a white salt.

Phase analysis

The XRD of the samples which expanded without deterioration; the reference mortars cured in sulfate solution at RT and at 7°C and the sample with 25% limestone cured at RT, indicated the presence of ettringite with variable amount of gypsum. These samples are arbitrarily called “the ettringite group”
The XRD patterns of the thaumasite prepared in the laboratory at RT and 7°C were similar. Figure I illustrates the patterns of thaumasite obtained at RT. The thaumasite phase was identified as well in the white salt separated from the lime-rich mortar cured at 7°C. It appeared weakly beside the ettringite phase in the sample taken from the surface of the deteriorated mortar. These samples are arbitrarily called “the thaumasite group”.
The infrared spectra of the ettringite and thaumasite groups and their scanning electron micrographs are described below.

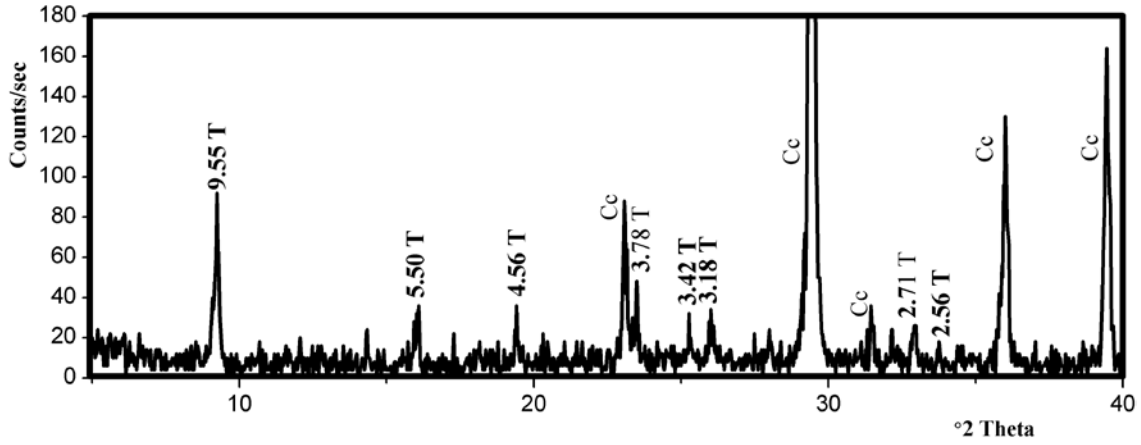


Figure 1
The X-ray diffraction patterns of the thaumasite prepared in the laboratory at RT,

The ettringite group

The IR of the reference mortar cured at 7°C represented the ettringite group. Portlandite was recognized in the spectra and in those of the synthesized ettringite at ~3640 cm^{-1}. The stretching and bending vibrations of water appeared at ~3420 and ~1640 cm^{1} respectively. The main carbonate vibration was observed at ~ 1430 cm^{-1} beside a weaker one at ~ 870 cm^{-1} [9]; both samples were carbonated. The stretching frequency of sulfate was seen at 1119 cm^{-1} in ettringite and 1104 cm^{-1} in the mortar. The OH/AlOH band appeared only in ettringite at 850 cm^{-1}. With respect to the silicate, very weak silanol band was identified at ~3740 cm^{-1} in the spectrogram of the reference mortar. The IR of the mortar showed further bands at 1004 and 778 cm^{-1} indicating shifts from the asymmetric stretching of the siloxane (Si-O-Si) usually detected at 1086 cm^{-1} in the silica gel and from the symmetric stretching vibration of Si-O recognized at 800 cm^{-1} respectively [9].

The SEM of the reference mortar cured in magnesium sulfate solution at RT and 7°C showed well defined ettringite crystals ~ 5 microns long. The SEM of the mortar with 25% limestone cured at RT showed disordered gel with fine needles embedded in the matrix.

The thaumasite group

The infrared spectra of the thaumasite synthesized at RT shown in Figure 2 were similar to those obtained at 7°C. The main carbonate vibrations are observed at 1417 and 871 cm^{-1}. The sulfate band appears at 1107 cm^{-1}. In this sample a siloxane band is observed at 1072 cm^{-1} [9] due to remaining Si-O-Si group of the silica gel unattacked by the hydroxyl group. The band observed at 995 cm^{-1} is due to the CSH phase [10]. Its appearance means an incomplete conversion of the calcium silicate hydrate to thaumasite. The octahedral configuration of silicon is identified by the vibrations at 767, 657 and 498 cm^{-1}. These frequencies are among those reported by Monke [11, 12] who was the first to illustrate the similarity of the hexa-coordinated silicon in thaumasite and stishovite. The bands appearing at ~750 and 500 cm^{-1} were used to identify the thaumasite in natural salts collected from different areas [13].

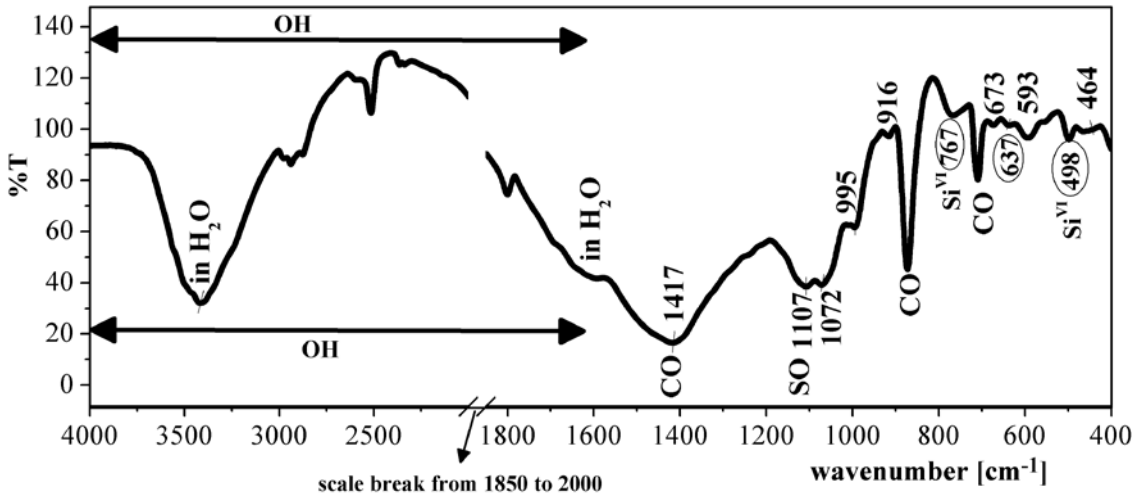


Figure 2
The IR spectra of the thaumasite prepared in the laboratory at RT

The IR spectra of the sample taken from the surface of the deteriorated limestone-rich mortar showed shoulder at 1012 cm^{-1} and was assigned to the octahedral coordinated silicon similar to that found in stishovite (14) and to asymmetric stretching vibrations of surface siloxane (Si-O-Si) links with angular distortion (15). A weak band was seen at 769 cm^{-1} which represents a shift of the 800 cm^{-1} band towards the typical octahedral band at 750 cm^{-1}. A second frequency usually detected in the six coordinated silicon was observed at 499 cm^{-1}.
The infrared spectra of the thaumasite salt separated from the limestone – rich mortar matches with the IR data reported in the literature [13] (Figure 3). A striking characteristic in the figure is the shift of the carbonate band from 1430 in the calcite-rich systems to 1398 cm^{-1}. The lower vibration is attributed to the distortion of the carbonate ions. The sulfate band is seen at 1104 cm^{-1}. In these spectra the CSH bands which usually appear in the region of 990-970 cm^{-1} are absent and the frequency of a octahedral coordinated silicon detected at 1012 cm^{-1} as described below, is not observed. The two other vibrations characteristic for the six fold silicon at ~750 and ~500 cm^{-1} are well recognized.

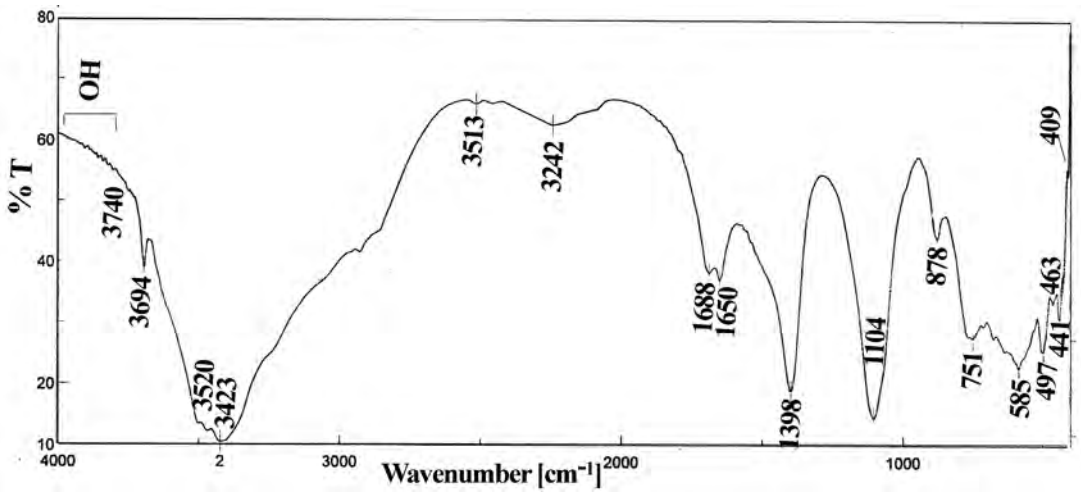


Figure 3
The IR spectra of the thaumasite salt separated from the deteriorated lime-rich mortar exposed 6 months to magnesium sulfate solution at 7°C

The morphology of the thaumasite salt separated from the cracked mortar and of the synthesized thaumasite salts showed very thin needle tending to have a fiber-like appearance. The scanning electron micrograph of the limestone-mortar cured at 7°C showed more define needle-like structure embedded in a gel matrix.

Pure system
The IR spectra of the silica gel used in the pure system shown in Figure 4 a, indicate the frequency of the siloxane at 1086 cm^{-1} beside that of the SiO combination at 803 cm^{-1}. The following frequencies of interest are detected in the spectra of the mix composed of silica gel, calcite and ettringite (Figure 4 b) : a) that at 1131 cm^{-1} attributed to sulfate, b) a remaining of the siloxane appearing at 1086 cm^{-1} and c) bands at 1027, 752 and 658 cm^{-1} assigned to the hexa-coordinated silicon. In presence of portlandite, the 1024 cm^{-1} band shifted to a vibration characteristic of the tetrahedral CSH phase at 978 cm^{-1}. A weak Si-O vibration was detected at 803 cm^{-1} which means that the reaction needed for the rearrangement of the silicon to the 6-coordinate was not terminated. The two weak bands which usually appeared at 750 and ~500 cm^{-1} for the

6-coordinated silicon were not recognized in the sample because of the CSH predominance

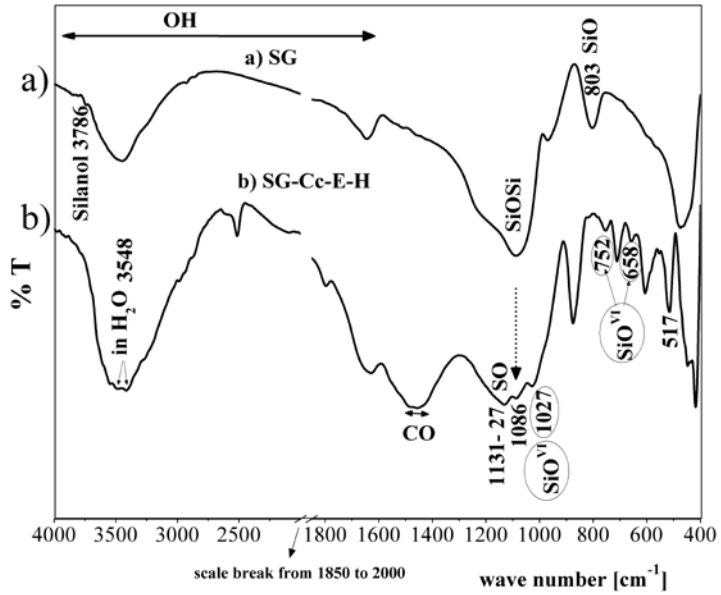


Figure 4
The IR spectra of a) the silica gel (SG) used in the study b) the mix composed of silica gel (SG), calcite (Cc), ettringite (E), and water (H) stored 28 days at RT

Discussion

The use of limestone cement in structural engineering was claimed because of its durability in cold weather sulfate exposure due the thaumasite formation [16-18]. Few cases are reported for the formation of this salt in structures existing at room temperature [19-24]. It is difficult to identify the thaumasite by means of XRD because of the similarity of its patterns to the ettringite phase. The needle like structure of both salts leads to confusion in the differentiation of their morphology. The infrared spectroscopy may, however, give more information to help the diagnosis. The advantage of IR is that it is based on the interpretation of vibrational frequencies of functional groups composing both the amorphous and the crystalline state; the XRD detects only crystalline materials.

In spite of Monke report on the spectra of thaumasite salt (at 765-638 cm^{-1} and 935-887 cm^{-1}) [11, 12], and of the diagnosis of the six fold silicon in the thaumasite salt by infrared bands (at ~ 745-767, 669-673 and 499-501 cm^{-1}) [13], several discrepancies are still found in the literature: Some authors rely on the infrared bands formed at 752-764 cm^{-1}, 501 cm^{-1}, other use the vibration appearing at 669 cm^{-1} (25-27). The bands formed in the region 990-935 cm^{-1} are interpreted as SiO_4 in the CSH gel (25-26). The frequency of 1070-1075 cm^{-1} is attributed either to tetrahedral silicon SiO_4 [13] or to its octahedrally coordinate [27- 29] or is not mentioned [26]. A clear band appeared at 1029 cm^{-1} but was not assigned to any functional group [30].

The results presented in this paper are part of a wider investigation on systems related to the thaumasite formation [2- 5].The findings indicate that the shoulders formed at ~1027, ~752 and ~658, and 500 cm^{-1} are attributed to the hypervalent silicon; the 6-fold coordination of silicon is one case of the silicon hypervalency [31]. It occurs with an increased positive charge of the silicon atom, as a result of the high negative charge of a good nucleophilic ligand. The increased coordination of silicon originates by its vacant d-orbitals combined with the effect of sigma bond of the Si- ligand orbital. The

ligand in this case is the hydroxyl ion OH^- and the hybridization is sp^3d^2. This process is related to the dissolution of silica initiated by a catalyst which causes the depolymerisation of the siloxane. The catalyst in the dissolution process is a material that can chemisorb to the silica surface and increase the coordination number to more than four [32]. This results in weakening of the oxygen bond to the underlying silicon atom. For basic solutions, the hydroxyl group is the catalyst [33]. The dissolution process of silica is therefore strongly affected by pH.

The formation the thaumasite is enhanced by the ettringite phase which acts as a nucleation surface for its formation [34]. Our published work indicates that ettringite acts as nucleation surface for the hypervalent silicon before the formation of thaumasite [4] which needs a further step to combine the calcium to the six fold coordinated silicon. The combination of calcium takes place with increasing the solubility of lime either by lowering the temperature or in presence of sucrose. The thaumasite salt could be prepared at room temperature because of the increased lime solubility through the addition of sucrose [2, 4]. The importance of calcium in the thaumasite formation was reported by several authors [35, 36]. Further studies are presently conducted to explain the mechanism of the combination process.

The IR of the reference mortar representing the ettringite group indicates a shift of the siloxane vibration from 1086 to 1007 cm^{-1}. The band of the Si-O combination which appears at 803 cm^{-1} in the silica gel is shifted to lower frequencies due to the formation of more ordered silicon coordination and which should end at ~750 cm^{-1} for a 6-fold structure. In the pure system, the frequency at ~500 cm^{-1} appeared only in the presence of lime [2, 4]. The identification of weak thaumasite patterns beside the ettringite in the XRD of the surface sample of the deteriorated limestone-rich mortar cured at 7°C was accompanied by an IR frequency at 1012 cm^{-1}. In this sample the portlandite content is depressed because of the carbonation process. It seems that there is a threshold concentration for the carbonate/ portlandite concentration which determine the combination of the 6-coordinated silicon with lime to form the thaumasite. In case of bonding the calcium hydroxide to the hexa-coordinated silicon, the band at ~1020 cm^{-1} disappears and the frequencies at 750 and 500 cm^{-1} remain as in the spectra of the salt separated from the limestone-rich mortar of Figure 3. The present study shows a difference between the morphology of the ettringite and that of the thaumasite. The sulfoaluminate phase (the ettringite) appears as well defined needle 5 micron in size, whilst the sulfosilicate (the thaumasite) is detected in all samples as fine mushy needle approaching fiber like structure, their X-ray patterns are clear in the respective diffractograms. Fine needles are recognized in the electron micrograph of the limestone-rich mortars cured at RT in sulfate solution. This observation could support the formation of hypervalent silicon and the consequent precipitation of thaumasite at RT in case of enough dissolution of portlandite.

Conclusions

Six coordinated hypervalent silicon occurs as a result of a nucleophilic action of the hydroxyl group of portlandite with siloxane of the silica gel at RT and 7°C. The six coordinated silicon is formed before the combination with lime. Its IR spectra appear as shoulder at ~1023 cm^{-1} with characteristic bands at 750 and 500 cm^{-1}.Calcium combines with the octahedral silicon in a further stage to form the thaumasite and the shoulder at ~1023 cm^{-1} disappears. The formation of thaumasite salt takes place at an increased solubility of lime by decreasing temperature or in the presence of sucrose.

The.morphology of the thaumasite appears to be as fine mushy needle whilst that of tttringite is well formed needle of bigger size.

References

[1] Egyptian Code of Practice for Design of Concrete Structures ECP 203:2007, Housing & Building National Research Center, (2009)

[2] Osman, Y.A.: *Studies on the chemical and thermal stability of the thaumasite salt and its expansion behavior*. Ph.D. Thesis (2015.) Helwan University Cairo Egypt.

[3] Ismail, K. I.*: Investigations on the properties and performance of limestone Portland cement* Master Thesis to be submitted in (2015). Helwan University, Cairo Egypt

[4] Ghorab, H.Y; Mabrouk, M.R.; Abd Elnaby, S.F.; Yousri, K. M; Ahmed, H.H.; D. Herfort, D.; Ismail, K.I.; Osman, Y.A.; *The Suitability of Portland Limestone Cement for Use in Construction Applications in Egypt*: International Conference. Non-Traditional Cement & Concrete (2014), Czech Republic; CEMENT INTERNATIONAL 6 (2014) pp.

[5] Ghorab, H.Y.; Mabrouk, M.R.; Herfort, D.; Osman, Y.A.; *Infrared investigation on systems related to the thaumasite formation at room temperature and 7°C*:. Cement.Wapno. beton. 4, (2014), pp. 252-261.

[6] Bogue R. H. Bogue, *Calculation of the compounds in Portland cement*. Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition 1, 4, (1929) pp. 192-197

[7] Mohamed, A.S.: *Studies on the expansion behavior of ettringite in pure systems and in cement pastes*. M. Sc. Thesis Helwan University (2006), Cairo Egypt.

[8] Struble, L.J.: *Synthesis and characterization of ettringite and related phases*. Proc.8th Int. Cong. Chem. Cem. Rio de Janeiro. (1986), 6, pp. 582-588.

[9] Miller, F. A. and Wilkins, C. H.: *Infrared spectra and characteristics frequencies of inorganic ions*. Analytical Chemistry. 24, (1952) 8.

[10] Fernandez, L., Alonso, C., Hidalgo, A., Andrade, C.: The role of magnesium during the hydration of C3S and CSH formation. Scanning electron microscopy and mid-infrared studies. Advances in Cement Research 17 (2005) pp. 9-21

[11] Monke, H.: *Ein weiteres Mineral mit Silizium in 6er Koordination*, Thaumasite. Naturwissenschaften, 51, (1964), pp. 239.

[12] Monke, H.: Mineralspektren II. Tafel 6.164. Berlin: Akademie-Verlag, (1966).

[13] Rospondek, M., Lewandowska, A: Mineralogical Society of Poland-Special papers, 20, (2002), pp. 187-190.

[14] Hofmeister, A. M., Xu, J., Akimoto, S.: *Infrared spectroscopy of synthetic and natural stishovite*. American Mineralogist. 75, (1990) pp. 951-955.

[15] Boccuzzi, F., Coluccia, S., Ghiotti, G., Morterra, C., Venturello, G: J. Phys. Chem.,82, (1987), pp.1298.

[16] Department of the Environment, Transport and the Regions. *The thaumasite form of sulfate attack: Risk, diagnosis, remedial works and guidance on new construction.* Report of the Thaumasite Expert Group DETR London 1999.

[17] Clark, L.A. and BRE in consultation with the Thaumasite Expert Group: Thaumasite Expert Group Report: Review after three years experience. March 2002.

[18] Hooton, R. D.; Nokken, M.; Thomas, M. D. A.; *Portland-Limestone Cement: State of the Art Report and Gap Analysis for CSA A 3000*. Cement Association of Canada SN 3053 2007.

[19] Sanchez de Rojas, M. I.; Sotolongo,, R.; Frias, M,; Marin, F;, Rivera, J.; Sabador, E.; *Decay of pavement mortar due to thaumasite formation.* J.Chem.Techno .Biotechnol 84 (2009) pp 320-325.

[20] Hartshorn, S. A.; Sharp, J. H.; Swamy, R. N.; *The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution*. Cement Concrete Composites 25 (2003) pp.351-359.
[21] Schmidt, T.; Lothenbach, B.; Scriviner, K. L.; Romer, M.;,Rentsch, D.;,Figi, R.; *Conditions for thaumasite formation*. 12th International Congress of Cement. Montreal Canada 2007. M 4-03.2.
[22] Diamond, S.; *Thaumasite in Orange County, Southern California: an inquiry into the effect of low temperature.* Cement Concrete Composite 25 (2003) pp.1161-1164.
[23] Higgins, D. D.; Crammond, N. J.; *Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack.* First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials Garston, UK, 2002, CRC London.
[24] Borsoi, A.; Collepardi, S.; Coppola, L.; Troli, R.; Collepardi, M.: *Sulfate attack on blended Portland cement*. V. M. Malhotra (Ed.), fifth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete. American Concrete Institute, Farmington Hill, USA, 2000 pp. 417-432, ACI SP 192.
[25] Li, C. Yao, Y., Wang, L; *Rapid quantitative identification of thaumasite*. Materials science Forum.vol 743 (2013) pp. 186-192
[26] Martinez-ramirez, S; Blanco-Varela, M. T.; Rapazote, J.; *Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration*. Construction and Building Materials 25, (2011) pp. 21- 29.
[27] Pipilikaki, P., Papageorgiou, D., Teas, Ch., Chanitotakis, E., Kasioti, M.; *The effect of temperature on thaumasite formation.* Cement and Concrete Composites 30 (2008) pp.964-969.
[28] Aguilera, J., Blanco Varela, M.T., Vazquez, T.; *Procedure of synthesis of thaumasite*. Cement and Concrete research 31 (2001) pp. 1163-1168.
[29] Department of the Environment, Transport and the Regions. *The thaumasite form of sulfate attack: Risk, diagnosis, remedial works and guidance on new construction.* Report of the Thaumasite Expert Group DETR, London, (1999).
[30] Gao, X. J., Ma, B.G., Ba, H. J.; *Influence of cement types and mineral admixtures on the resistance of mortar to thaumasite form of sulfate attack*. 12th International Congress of Cement. Montreal Canada (2007) J4- 06.4.
[31] MacMillan Group meeting.: *Hypervalent silicon: Bonding, properties and synthetic utility*. Ian Storer 2005.
[32] Nymark, A.M.: Oxidation of silicon powder in humid air. Master Thesis. Chemical Engineering and Biotechnology. Norwegian University of Science and Technology 2012.
[33] Iler, R.K.: *The chemistry of silica*. Wiley-Interscience, 1979.
[34] Koeler, S., Heinz. D., Urbonas, L.; *Effect of ettringite on thaumasite formation*. Cement and Concrete Research 36 (2006) pp. 697-706.
[35] Bellmann, F., Stark, J.: *The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite*. Cement and Concrete Research 389 (2008) pp.1154-1161
[36] Nomura, H., Sekihiro, M., Yamashita,S., Inokawa,H.; Investigation of thaumasite formation in mortar with limestone aggregate. 13th International Congress on the Chemistry of Cement Madrid Spain 2011 Area 8 pp.432.

Corresponding author: Hanaa.ghorab@gmail.com
Prof. Dr. rer. nat. Hanaa Y.Ghorab, Faculty of Science, Helwan University, G&W Science & Engineering Company, Cairo, Egypt.

Wir verwandeln die Stadt in ein Abenteuerland. Mit Büros, Wohnhäusern und Wegen lassen wir eine eigene Welt entstehen. Für Neuentdecker und erfahrene Eroberer.

Unser Zement hält, was Sie sich davon versprechen. In:

- **Häusern**
- **Straßen und Wegen**
- **Freizeitanlagen**

Zement – nicht immer sichtbar, aber immer erlebbar.

www.lafarge.de

Qualitätszemente aus Karsdorf, Wössingen und Sötenich.

DEUTSCHE BAUCHEMIE

BAUCHEMIE IN DER BETONTECHNIK

Informationen für die Baupraxis
www.deutsche-bauchemie.de

Jetzt den QR-Code scannen und mehr über die deutschsprachigen Publikationen der Deutschen Bauchemie e.V. erfahren!

Deutsche Bauchemie e.V.

Mainzer Landstraße 55 60329 Frankfurt am Main
Telefon +49 69 2556-1318 Telefax +49 69 2556-1319

FORM
FARBE
FUNKTION
Beeindruckende Architektur –
Hochfester Beton für Kranhaus eins
im Kölner Rheinauhafen
Kranhaus eins, Köln,
Rheinauhafen
BRT Architekten, Hamburg
Linster Architekten, Trier
www.heidelbergcement.de
HEIDELBERGCEMENT
ECHT. STARK. GRÜN.

ECHT.
STARK.
GRÜN.
HEIDELBERGCEM
MAN
www.heidelbergcement.de
HEIDELBERGCEMENT

DER BRINGT'S.

www.cemex.de

CEMEX - weltweit ein Begriff für Beton. Für Sie als Kunde bedeutet das, dass Sie die Vorteile der lokalen Stärke plus das Know-how eines Global Players erhalten. Denn CEMEX ist weltweit eine der führenden Marken für Transportbeton, Zement und andere Baustoffe. Dies können Sie jeden Tag erleben, an vielen Baustellen in Deutschland.

www.cemex.de

CEMEX

Excellent set retarding properties for gypsum spray plaster

GLUCOSET Retarder

Replacement of (L) tartaric acid up to 100%
Allows smooth finishing on all surfaces
Helps to reduce total costs

www.jungbunzlauer.com

Jungbunzlauer
From nature to ingredients®

CHRONOCRETE®

Der Hochleistungsbeton für die schnelle Reparatur

- Direkt aus dem Fahrmischer verarbeitbar
- Ab fünf Stunden nach Herstellung voll belastbar
- Hervorragende Dauerhaftigkeit instandgesetzter Flächen
- Portlandzement nach DIN EN 197-1
- Einsetzbar für alle Expositionsklassen
- Fremdüberwachung durch VDZ

www.heidelberger-beton.de/chronocrete

www.heidelberger-beton.de

HEIDELBERGER BETON
HEIDELBERGCEMENT Group

ECHT. STARK. GRÜN.

DEUTSCHE BAUCHEMIE

CONSTRUCTION CHEMICALS IN CONCRETE TECHNOLOGY

Information for Building Practice
www.deutsche-bauchemie.com

Scan Code for more information about the international publications of the Deutsche Bauchemie e.V.

Deutsche Bauchemie e.V.
Mainzer Landstrasse 55 D-60329 Frankfurt am Main
Phone +49 69 2556-1318 Fax +49 69 2556-1319

Good bye

Auf Wiedersehen

До свидания

zur

20. Internationale Baustofftagung

Weimar, 12.-14. September 2018

Mehr Informationen: **www.ibausil.de**

Wir nehmen Ihre Vortragswünsche
bis zum 1. November 2017 entgegen.

Informieren Sie bitte auch Ihre Kollegen!